

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno 2016

Michal Marko



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VEDLEJŠÍ ENERGETICKÉ PRODUKTY JAKO
SUROVINOVÁ ZÁKLADNA BUDOUCNOSTI**

SIDE PRODUCTS FROM POWER INDUSTRY AS THE RAW MATERIAL BASE FOR THE
FUTURE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michal Marko

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

| | | |
|-------------------------|---|--------------------------------|
| Číslo bakalářské práce: | FCH-BAK0952/2015 | Akademický rok: 2015/16 |
| Ústav: | Ústav chemie materiálů | |
| Student(ka): | Michal Marko | |
| Studijní program: | Chemie a chemické technologie (B2801) | |
| Studijní obor: | Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016) | |
| Vedoucí práce: | Ing. Tomáš Opravil, Ph.D. | |
| Konzultanti: | | |

Název bakalářské práce:

Vedlejší energetické produkty jako surovinová základna budoucnosti

Zadání bakalářské práce:

Celosvětově se tenčící zásoby nerostných surovin jsou hnacím motorem v oblasti hledání nových zdrojů těchto komodit. Jednou z mnoha alternativ jsou i úložiště vedlejších energetických produktů především ze spalování hnědého a černého uhlí. U těchto materiálů je vzhledem k jejich chemickému složení vysoká pravděpodobnost jejich využitelnosti právě při získávání některých surovin v nich obsažených.

Cílem této bakalářské práce bude odebrat a analyzovat vzorky popílků z produkce energetických provozů v ČR. Na základě analýz fázového a prvkového složení vyhodnotit jaké suroviny by bylo možné z těchto vedlejších energetických produktů získat.).

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Michal Marko
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan

ABSTRAKT

Tato práce reaguje na celosvětový problém týkající se hledání alternativních zdrojů nerostných surovin. Práce se zabývá analyzováním vzorků vysokoteplotních a fluidních popílků z produkce elektráren v České republice a následným experimentálním ověřením možnosti separace některých žádoucích složek. Na základě prvkového a fázového složení byla navržena a laboratorně testována možnost separace hliníku, titanu a železa extrakcí do roztoku kyseliny sírové za následného rozdělení těchto složek vhodnými dělicími metodami. Separace vybraných prvků z popílkové matrice byla provedena za laboratorní teploty a následně při teplotě varu použitého rozpouštědla.

ABSTRACT

This work reacts to the worldwide problem related to looking for alternative sources of raw materials. The work deals with analyzing samples of high temperature and fluid fly ashes produced by power plants in the Czech Republic, followed by experimental verification of possibilities to separate some desired components. Based on the elemental and phase compositions, the possibility of aluminum, titanium, and iron extraction to sulfuric acid solution and subsequent selective precipitation using suitable separation methods was designed and tested in a laboratory scale. Separation of selected elements from the fly ash matrix was carried out at room temperature and then at the boiling point of the used solvent.

KLÍČOVÁ SLOVA

Druhotné suroviny, surovinová základna, popílký, využití popílků.

KEYWORDS

Secondary raw materials, raw material base, fly ash, fly ash utilization.

Marko, M. *Vedlejší energetické produkty jako surovinová základna budoucnosti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 77 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně. Všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Michal Marko

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za ochotu, odbornou pomoc a velmi cenné rady a poznatky. Dále pak všem pracovníkům Centra materiálového výzkumu za měření a vysvětlení principů použitých analytických metod.

OBSAH

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | ÚVOD..... | 7 |
| 2 | TEORETICKÁ ČÁST..... | 8 |
| 2.1 | Uhlí..... | 8 |
| 2.2 | Spalování uhlí | 9 |
| 2.2.1 | Roštová ohniště | 9 |
| 2.2.2 | Prášková ohniště..... | 10 |
| 2.2.3 | Fluidní ohniště..... | 11 |
| 2.3 | Popílek..... | 12 |
| 2.3.1 | Vlastnosti popílku | 12 |
| 2.3.2 | Vysokoteplotní popílek | 15 |
| 2.3.3 | Fluidní popílek | 15 |
| 2.3.4 | Pucolánová reakce..... | 16 |
| 2.4 | Současné a potenciální aplikace popílku..... | 16 |
| 2.4.1 | Cement | 17 |
| 2.4.2 | Uhlíkové nanotrubičky | 17 |
| 2.5 | Tradiční způsoby výroby kovů a jejich oxidů | 18 |
| 2.5.1 | Hliník..... | 18 |
| 2.5.2 | Titan | 20 |
| 2.6 | Způsoby výroby kovů z popílku..... | 21 |
| 2.6.1 | Hliník..... | 22 |
| 2.6.2 | Titan | 24 |
| 2.6.3 | Železo | 26 |
| 2.6.4 | Germanium..... | 27 |
| 3 | CÍLE PRÁCE | 28 |
| 4 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST..... | 29 |
| 4.1 | Použité suroviny a chemikálie..... | 29 |
| 4.2 | Instrumentální metody | 29 |
| 4.2.1 | Rentgenová fluorescenční spektrometrie | 29 |
| 4.2.2 | Rentgenová difrakční analýza | 30 |
| 4.2.3 | Rastrovací elektronová mikroskopie..... | 31 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4.2.4 | Diferenciální termická analýza..... | 32 |
| 4.2.5 | Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem | 33 |
| 4.3 | Příprava směsí a loužení | 34 |
| 5 | VÝSLEDKY A DISKUZE | 35 |
| 5.1 | Analýza vstupních surovin | 35 |
| 5.1.1 | Fázové složení | 35 |
| 5.1.2 | Prvkové složení | 36 |
| 5.1.3 | Ztráta žíháním a TG-DTA analýza..... | 38 |
| 5.2 | Loužení při laboratorní teplotě | 42 |
| 5.2.1 | Počerady..... | 42 |
| 5.2.2 | Ledvice ložový nemletý | 42 |
| 5.2.3 | Ledvice ložový mletý | 42 |
| 5.2.4 | Ledvice filtrový | 42 |
| 5.3 | Loužení pod refluxem | 43 |
| 5.3.1 | Počerady..... | 43 |
| 5.3.2 | Ledvice ložový nemletý | 43 |
| 5.3.3 | Ledvice ložový mletý | 43 |
| 5.3.4 | Ledvice filtrový | 43 |
| 5.4 | | 44 |
| 6 | ZÁVĚR..... | 45 |
| 7 | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY..... | 46 |
| 8 | SEZNAMY | 50 |
| 8.1 | Seznam použitých zkratk a symbolů | 50 |
| 8.2 | Seznam obrázků | 50 |
| 8.3 | Seznam tabulek..... | 51 |
| 9 | PŘÍLOHY | 52 |

1 ÚVOD

V dnešní době se stále více klade důraz na recyklaci použitých materiálů a využívání druhotných surovin, jednak z důvodu snížení celkového dopadu na životní prostředí, ale také kvůli dosažení co největších energetických a ekonomických úspor. Hlavní pozornost je směřována k velkoobjemovým odpadům. Do této kategorie se řadí také elektrárenský popílek, kterého jen Česká republika produkuje zhruba 12–14 mil. tun každý rok. Pouze malá část z této produkce (méně než 20 %) je odvážena ze skládek za účelem zakomponování do výrobních procesů stavebních a konstrukčních materiálů. Masivní nárůst produkce popílků nastal na přelomu padesátých a šedesátých let minulého století, kdy se zvýšil podíl strojové výroby a následné budování rozsáhlé elektrifikace ve městech a na vesnicích. Jedná se tedy o obrovskou masu materiálu, který čeká na své využití.

Nalezení nových oblastí využitelnosti elektrárenských popílků jde ruku v ruce s celosvětovým problémem postupného ochuzování a vyčerpávání přírodních nalezišť určitých komodit. Vzhledem k poznatku, že jsou popílký tvořeny celou řadou sloučenin a minerálů křemíku, vápníku, železa, hliníku, titanu, apod., mohou být využity právě jako zdroje některých obsažených složek. Použitím vhodných, komerčně i ekonomicky dostupných činidel a následně běžných technologických operací je možné z těchto zatím nevyužitých tuhých zbytků po spalování uhlí připravit buď aktivované prekurzory pro následnou výrobu, nebo již hotové produkty, které mohou disponovat velmi vysokou čistotou.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Uhlí

Uhlí je jedním z nejvýznamnějších používaných energetických zdrojů na světě a řadíme ho mezi fosilní paliva. Jedná se o nehomogenní, koloidní, tuhou přírodní horninu, která vznikla přeměnou organických látek biochemickým rozkladem a následným převrstvením, které zabránilo přístup vzduchu a podmínilo zuhelnatění. [1]

Vlastnosti, složení a obsah C v uhlí závisí na době karbonizace (antracit 90–95 % C, černé uhlí 80–90 % C, hnědé uhlí 70 % C, lignit 60 % C, rašelina 50 % C). Kvalita uhlí je závislá na obsahu hořlavin, popelovin a vody. Pro studium nespalitelných zbytků mají význam právě popeloviny, které jsou z 95 % tvořeny třemi základními skupinami minerálů – jíly (aluminosilikáty), sulfidy a uhličitany. Složení minerálů předurčuje složení popílku. [1, 2] Přehled nejdůležitějších minerálů je shrnut v následující tabulce.

Tabulka 1 Hlavní příměsové minerály obsažené u uhlí [1]

| Skupina | Minerál | Složení |
|----------------------|------------------|---|
| Jílové minerály | Kaolinit | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| | Halloysit | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| | Illit | $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| | Montmorillonit | $\text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |
| Sulfidy | Pyrit a markazit | FeS_2 |
| | Pyrhotin | Fe_5S_6 až $\text{Fe}_{16}\text{S}_{17}$ |
| Uhličitany | Kalcit | CaCO_3 |
| | Dolomit | $(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ |
| | Ankerit | $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ |
| | Siderit | FeCO_3 |
| Halogenní minerály | Halit | NaCl |
| | Sylvín | KCl |
| Akcesorické minerály | Křemen | SiO_2 |
| | Sádrovec | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| | Ortoklas | KAlSi_3O_8 |
| | Biotit | $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ |
| | Diaspor | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| | Cyanit | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ |
| | Apatit | $9\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2$ |

2.2 Spalování uhlí

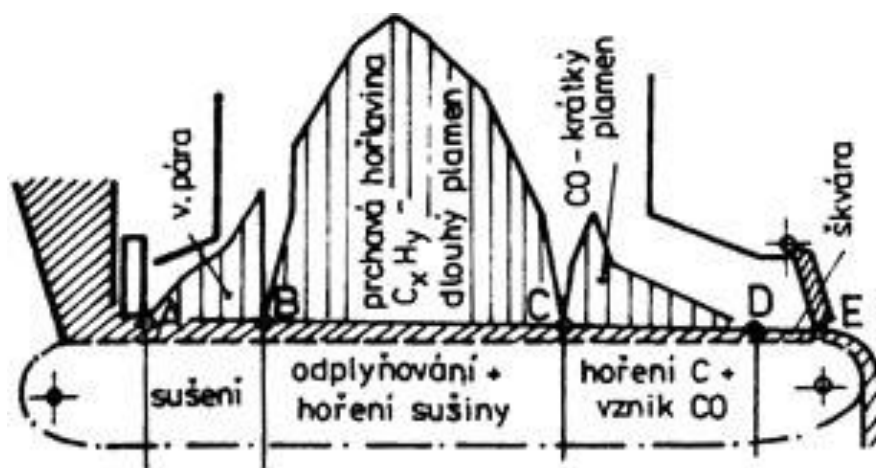
Spalování tuhých paliv v oxidační atmosféře je heterogenní pochod, který probíhá mezi reakčním povrchem paliva a plynnou fází. Jedná se o exotermickou reakci uhlíku s kyslíkem. V případě dokonalého hoření je produkován oxid uhličitý, vodní pára a velké množství tepelné energie. Uhlí, těžené v dolech však obsahuje různé další příměsi a nečistoty, které zapříčiňují vznik nežádoucích produktů, jako jsou oxidy síry, oxidy dusíku, popílek, škvára a struska. [1, 2]

Proces spalování lze ovlivnit úpravou uhlí před jeho spalováním. K palivu se přimíchávají složky vsázky, mele se na menší zrna, upravuje se obsah vody a snižuje se obsah minerálních látek a pyritické síry. [1]

2.2.1 Roštová ohniště

V roštových kotlích dochází ke spalování kusových paliv v pevné vrstvě. V současné době se nové roštové kotle již většinou nestaví, ale velké množství zařízení je stále používá. Nově jsou roštové kotle využívány pouze v některých případech pro spalování biomasy a komunálních a průmyslových odpadů. Maximální teplota spalování je 1 350–1 450 °C pro uhlí a 1 000–1 300 °C pro biomasu a alternativní paliva. [1]

Rošt vytváří a udržuje vrstvu paliva požadované tloušťky a prodyšnosti, zajišťuje přívod vzduchu pro optimální spalování a zachycuje tuhé zbytky po spalování. Palivo v kotli prochází jednotlivými fázemi: sušení, odplyňování, hoření prehavé hořlaviny a zápal vrstvy tuhé hořlaviny, dohořívání tuhé fáze a chladnutí tuhých zbytků. [1, 3] Tento proces je znázorněn na obrázku 1.



Obrázek 1 Fáze spalování paliva na roštu [3]

2.2.2 Prášková ohniště

Práškové kotle spalují uhelný prášek s velikostí zrn menší než 1 mm. Rozemletím kusového uhlí dochází ke zvětšení měrného povrchu 100–1 000krát, což vede k intenzivnějšímu spalování. Další výhodou těchto ohnišť je neomezená teplota proudícího primárního vzduchu roštem. Díky tomu jsou tyto kotle mnohem účinnější a výkonnější než roštové. Velkou nevýhodou práškových ohnišť je jejich vysoká pořizovací cena způsobená nutností zakoupení mlecího ústrojí a především vysoká míra znečištění spalín popílkem, který musí být další technologií vychytáván. [1]

Uhelný prášek je do ohniště přiváděn pneumaticky nosným plynem (primární směs). Může se jednat o atmosférický vzduch, spaliny nebo jejich směs. Pokud se k dopravování prášku do ohniště použijí spaliny nebo jejich směs se vzduchem, dochází k sušení paliva ještě před smícháním s přísávaným vzduchem do ohniště. Doba spalování v práškových kotlech trvá obvykle do 3 s, zatímco u roštových kotlů se jedná až o desítky minut.

Z hlediska technologie můžeme rozeznat dva typy práškových kotlů. Granulační, ve kterých dochází k odvodu nespalitelných zbytků v podobě tuhé škváry, a výtavné, kde se tuhé zbytky odvádí tekutým způsobem ve formě strusky. [3]

Granulační ohniště

Granulační ohniska se využívají hlavně při spalování méněhodnotných paliv. Hoření se uskutečňuje při teplotách 1 100–1 500 °C v závislosti na typu paliva tak, aby teplota ve spalovací komoře nepřekročila teplotu tečení popelu. Uvolňované teplo se musí intenzivně odvádět stěnami komory a vhání se přehřátý vzduch o nižší teplotě. [1]

Částice se během spalování natavují a shlukují se ve škváru, ve které se zachycuje 8–20 % popelu, zbytek se musí separovat v odprašovacích zařízeních. Škvára padá do výsypky ve spodní části ohniště, odkud je kontinuálně odváděna. [2, 3]

Výtavná ohniště

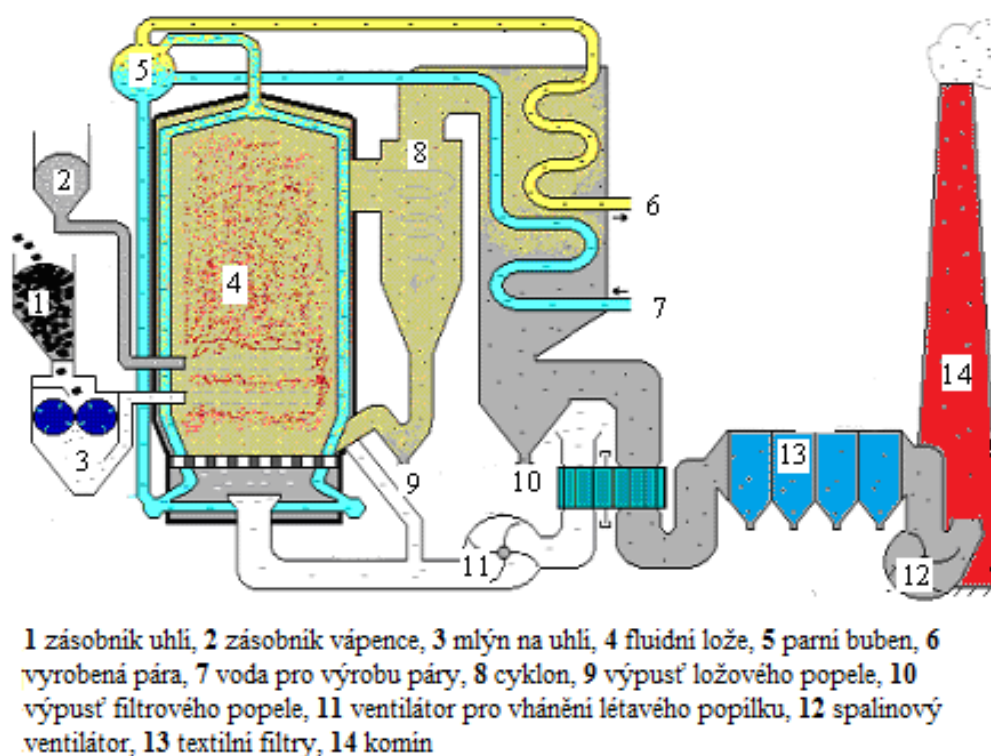
Ve výtavných kotlech se záměrně překračuje teplota tečení popelu, tak, aby mohl být kontinuálně odváděn ve formě strusky. Tato spalování jsou vhodná pouze pro kvalitní černé uhlí a antracit. Výtavné kotle se konstruují jako jednoprostorové nebo dvoupřestorové. Dvoupřestorové mají výtavnou a vychlázovací část oddělenou struskovou mříží nebo zúžením proto, aby nedocházelo k nalepování popílku. Ve formě strusky je zachyceno 40–70 % vzniklého popílku. [3]

2.2.3 Fluidní ohniště

Fluidní kotle spalují palivo ve fluidní vrstvě a používají se pro spalování paliv s nízkou výhřevností. Fluidní vrstva je disperzní systém vzniklý průtokem plynu vrstvou částic nasypných na pórovité dno (fluidní rošt). Náplň fluidní vrstvy se sestává z paliva, odsiřovače (mletý vápenec) a aditiva pro stabilitu fluidní vrstvy (písek). Spalování probíhá při teplotách 700–900 °C, kdy nedochází ke spékání popelu. Nižší teplota spalování má také vliv na nižší produkci oxidů dusíku. Fluidní spalování lze rozdělit do několika skupin. [1, 2, 3]

V atmosférických fluidních kotlech se stacionární fluidní vrstvou se vytváří fluidní zóna s konstantní výškou a svým chováním připomíná kapalinu. Vyhořené částice jsou lehčí a jsou tedy z hladiny vynášeny výše, zatímco k dávkování paliva dochází pod hladinou fluidní vrstvy.

V atmosférických kotlech s cirkulující fluidní vrstvou částice ve vrstvě obíhají přes cyklónu zpět do spalovací komory tak dlouho, dokud nedojde k jejich úplnému vyhoření. V praxi pak částice obíhá 10–15krát. Vyšší počet oběhů má pozitivní charakter pro dokonalejší spalování a dochází také k lepšímu odsíření. Kotle s cirkulující vrstvou jsou efektivnější a mají nižší teplotní rozdíly než ohniště s vrstvou stacionární. Účinnost spalování se v těchto zařízeních pohybuje okolo 95 %. [3] Schéma fluidního kotle vystihuje obrázek 2.



Obrázek 2 Schéma fluidního spalování [4]

2.3 Popílek

Popílek je produkt vzniklý spalováním antracitu, černého a hnědého uhlí a je zachycován v elektrostatických nebo mechanických odlučovačích z plynů topenišť jako velmi jemně zrnitý prášek. Jelikož se jedná o odpadní složku, jsou tedy jeho chemické, mineralogické a granulometrické parametry závislé na druhu spalovaného uhlí (lokalitě, kde bylo uhlí těženo), typu spalovacích komor a dalších technologických řešeních provozu. Popílek z černého uhlí se vyznačuje menšími odlišnostmi ve složení, než nespálený produkt z uhlí hnědého. [1]

2.3.1 Vlastnosti popílku

Popílky jsou charakterizovány fyzikálními, chemickými, morfologickými vlastnostmi a chemickým, případně mineralogickým složením. Nejdůležitějšími parametry pro popis popílku jsou obsah nespalitelného podílu, granulometrie, hustota, měrný povrch, zastoupení krystalické a amorfni fáze, povlaky na povrchu částic, obsah magnetických minerálů a zastoupení majoritních a minoritních prvků. [1]

Chemické vlastnosti

Chemické složení popíků je dáno chemickým složením spalovaného uhlí, a zároveň také chemickými reakcemi, které probíhají v průběhu spalování. Jedná se hlavně o to, že jemně mleté částice paliva jsou vystaveny vysokým teplotám různou dobu. Navíc mohou částice procházet různými oxidačními a redukčními zónami, což vede k tavicím, aglomeračním, kondenzačním a sublimačním procesům. Částice procházejí topeništěm ovšem poměrně krátkou dobu, což způsobuje tvorbu taveniny a reakce v kapalně fázi pouze na povrchu zrn. Dalšími faktory, které významně ovlivňují chemickou strukturu, jsou přítomnost vody a vodní páry, dostatečné množství kyslíku pro hoření a obsah síry v původním materiálu. [1, 5] Přibližné chemické složení přepočítané na oxidickou formu vystihují tabulky 2, 3 a 4.

Tabulka 2 Charakteristické složení popíků z černého a hnědého uhlí [1]

| Chemická složka | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | SO ₃ |
|----------------------------|------------------|--------------------------------|---------|------------------|-----|---------|------------------|-------------------|-----------------|
| Černé uhlí w (%) | 50–57 | 25–30 | 3,5–8,5 | 0–1 | 2–4 | 1,5–3,0 | 2,5–5,0 | 0,2–2,0 | 0,5–1,2 |
| Hnědé uhlí w (%) | 43–60 | 19–34 | 3–6 | 1–7 | 4–6 | 0–2 | 0–2 | 0,5–1,0 | 0–5 |

Tabulka 3 Experimentálně stanovené složení hnědouhelných popílků na základě výzkumné zprávy MŠMT (majoritní složky)

| Chemická složka | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO |
|----------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------|
| Klasický w (%) | 46–54 | 21–33 | 5–20 | 1,3–3,8 | 1–10 |
| Fluidní filtrový w (%) | 29 –339 | 16,3–22,4 | 7,2–8,1 | 1,3–5,4 | 22,8–32,4 |
| Fluidní ložový w (%) | 30–33,5 | 15,1–22,2 | 3,5–7,3 | 1,2–5,5 | 25,5–29,1 |

Tabulka 4 Experimentálně stanovené složení hnědouhelných popílků na základě výzkumné zprávy MŠMT (minoritní složky)

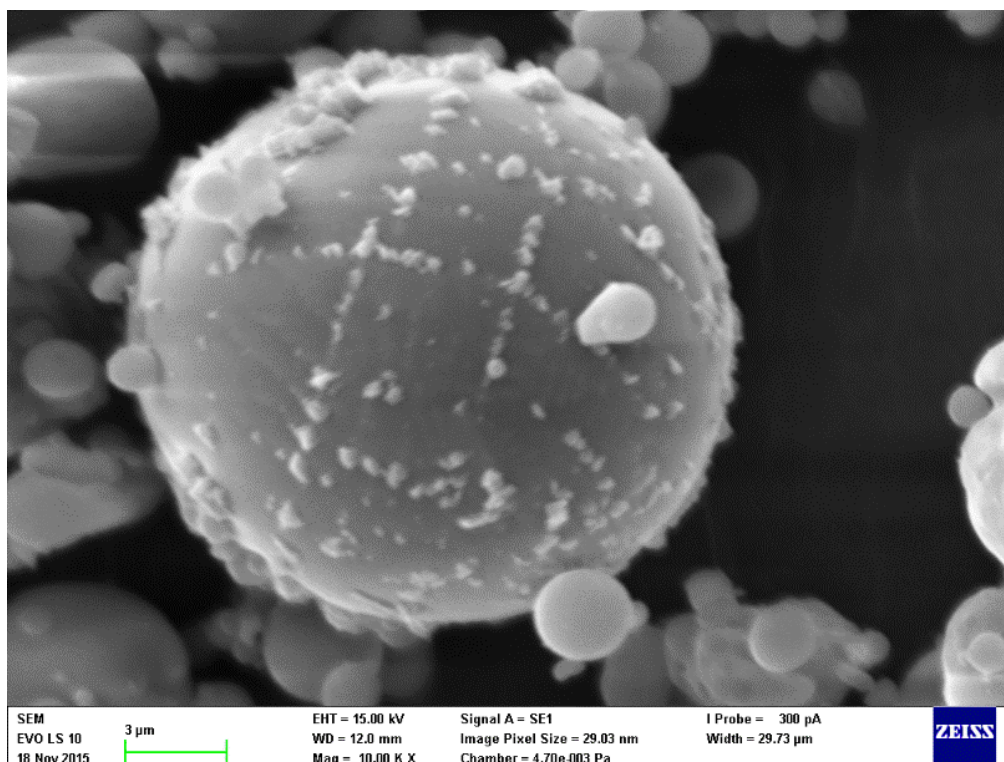
| Chemická složka | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | SO ₃ | P ₂ O ₅ |
|----------------------------------|---------|------------------|-------------------|-----------------|-------------------------------|
| Klasický w (%) | 0,6–1,3 | 1,1–2,7 | 0,3–1,3 | 0,2–2,9 | 0,13–0,32 |
| Fluidní filtrový w (%) | 0,9–1,0 | 0,7–1,4 | 0,4–0,7 | 5,2–8,8 | 0,19–0,31 |
| Fluidní ložový w (%) | 0,5–0,8 | 0,7–1,6 | 0,2–0,3 | 7,8–16,1 | 0,14–0,26 |

Fyzikální vlastnosti

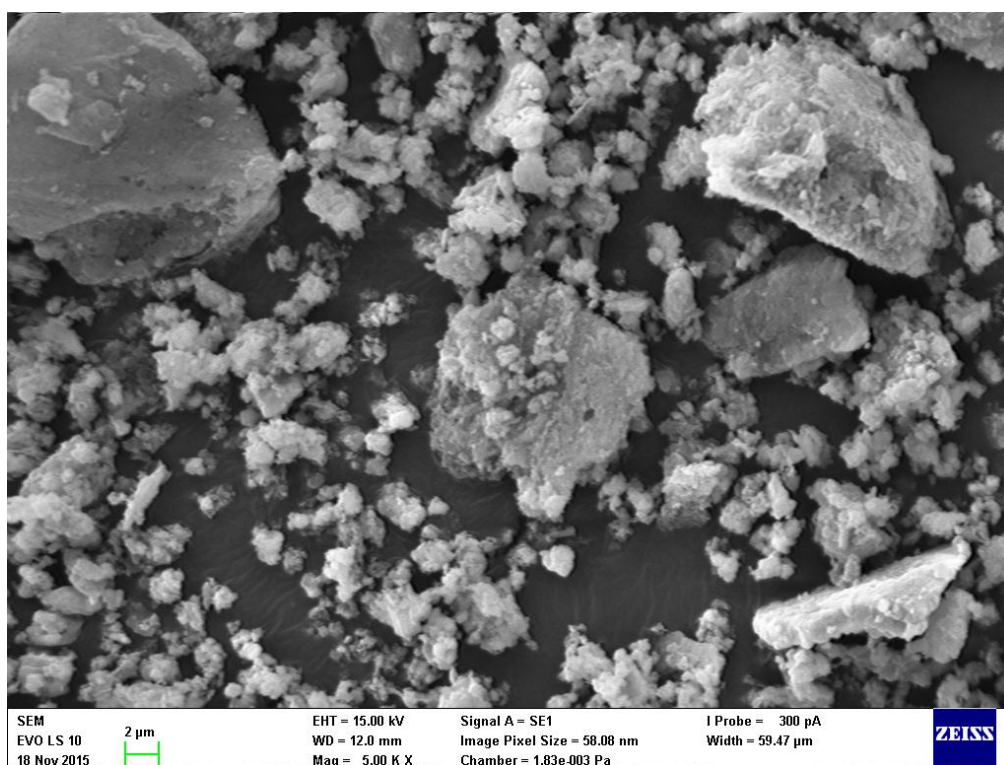
Popílký jsou zbarvené od světlé šedě až po čern. Jestliže uhlí obsahovalo břidlici, mívá popílek světlou barvu, pokud byl přítomný pyrit, pak je barva popílku tmavá. [1]

Popílek se skládá z velmi jemných, převážně kulových částic, které mají strukturu písčitého prachu. Granulometrie je ovlivněna jemností spalovaného uhlí, rychlostí tvorby cenosfér, obsahem nespáleného podílu a typem ohniště. V závislosti na typu ohniště může vzniknout z jedné částice uhlí až 30 částic popílku, přičemž velikost popílkových zrn leží v širokém intervalu 0,1–80 μm, zatímco cenosféry a nespálené zbytky uhlí pak dosahují velikostí mnohem větších 10–300 μm. [1, 6, 7]

Vysokoteplotní popílký jsou charakteristické svými kulovými částicemi s minimem pórů, zatímco fluidní popílký jsou v tomto ohledu nepravidelných tvarů s velkým obsahem pórů. Příklady struktury vysokoteplotního a fluidního popílku pozorované na elektronovém mikroskopu jsou vyobrazeny na následujících snímcích (obrázky 3 a 4).



Obrázek 3 Snímek zrna vysokoteplotního popílku (SEM)



Obrázek 4 Snímek struktury fluidního popílku (SEM)

Zrnitost je hlavním faktorem ovlivňujícím většinu fyzikálních a chemických vlastností, zejména hustotu, měrný povrch, susceptibilitu, ale také koncentraci stopových prvků. Skutečná hustota u těchto materiálů velmi kolísá v rozmezí $1\,900\text{--}2\,600\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, v průměru se jedná o hodnotu $2\,200\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Sypná hmotnost se pak pohybuje mezi $500\text{--}1\,000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, v praxi je to pak hodnota $750\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Měrný povrch je veličina, která má význam při posuzování vyluhovatelnosti. Tato veličina je silně ovlivňována množstvím nedopalu. Nespálené částice jsou totiž velmi pórovité, a tak dochází ke zvýšení hodnoty měrného povrchu u popílků s vyšším obsahem nedopalu. [1]

2.3.2 Vysokoteplotní popílek

Vysokoteplotní popílek vzniká spalováním uhlí při teplotách v rozmezí $1\,200\text{--}1\,700\text{ }^{\circ}\text{C}$ v práškovém ohništi. Takové spalování vyžaduje následné odsíření, které se provádí nástřikem suchého vápence do spalovací komory nebo vypráním ve vápencové vodě, čímž dochází ke vzniku tzv. energosádrovce, který je tak vedle popílku a strusky dalším odpadem spalování. [8]

V případě, že výchozí surovina obsahuje karbonáty, dochází k tomu, že se v průběhu klasického (vysokoteplotního) spalování vytváří oxid vápenatý a po následné reakci s oxidem siřičitým pak síran vápenatý. Vzniklý sádrovec se v průběhu spalování při teplotě okolo $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$ rozkládá na oxid vápenatý, oxid siřičitý a kyslík. Oxid vápenatý vzniklý při tak vysoké teplotě je ovšem velmi málo reaktivní tzv. mrtvě pálené vápno. Jeho obsah není příliš žádoucí zejména pro použití ve stavebnictví, jelikož u něj dochází ke zpožděné hydrataci a způsobuje tak objemové nestálosti výrobku. [9]

Podle obsahu vápníku můžeme vysokoteplotní popílký rozdělit do dvou skupin. Skupinu s nižším obsahem vápníku tvoří krystalické minerály β -křemen SiO_2 , mullit $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, silimanit Al_2SiO_5 , hematit Fe_2O_3 a magnetit Fe_3O_4 . Skupina s vyšším obsahem vápníku pak obsahuje β -křemen a kristobalit SiO_2 , trikalciumaluminát $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, aluminosulfát $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_3\text{O}_{13}$, anhydrit CaSO_4 , volné vápno CaO , periklas MgO , kalcit CaCO_3 , siderit FeCO_3 a jiné. [1, 10, 11]

2.3.3 Fluidní popílek

Fluidní spalování je technologie, jejímž principem je spalování paliva spolu se sorbentem, který se přidává do spalovacího prostoru podle obsahu síry v uhlí. K tomuto účelu se používá např. mletý vápenec, který je důvodem vyššího obsahu CaO v tomto popílku. Spalování probíhá při teplotě cca $850\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Popílký z fluidního spalování lze dále rozdělit na těžké (ložové) a filtrové (úletové). Ložový popel propadá pod roštem pod fluidním prstencem a jeho částice jsou hrubší a mají větší

hmotnost než částice popílku úletového. Ložový popel rovněž vyniká dobrými hydraulickými vlastnostmi, jelikož obsahuje měkce pálené vápno a anhydrit. Filtrový popílek je tvořen daleko menšími částicemi, které v průběhu spalování překonají mez úletu a stoupají se spalinami až do komínové oblasti, kde jsou pomocí elektrických odlučovačů odděleny od plynných spalin tak, aby neznečišťovaly ovzduší. [1, 2]

Mezi minerály, které tvoří fluidní popílky, patří anhydrit CaSO_4 , volné vápno CaO , kalcit CaCO_3 , křemen SiO_2 , hematit Fe_2O_3 , magnetit Fe_3O_4 , albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, anatas TiO_2 , gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ a další. Dlouhodobým skladováním mohou popílky hydratovat vzdušnou vlhkostí na portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ve výjimečných případech pak může dojít až ke vzniku ettringitu $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ nebo tobermoritu $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ atd. [11, 12, 13]

2.3.4 Pucolánová reakce

Pucolány jsou přírodní, případně umělé látky, které obsahují aktivní oxid křemičitý a hlinitý a nejsou schopny uskutečnit samovolnou spojovací reakci. Po přidání hydroxidu vápenatého ve vodném prostředí dochází k reakci za vzniku produktů s pevnostními vlastnostmi. Pucolánová reakce je způsobena převážně amorfni kyselinou křemičitou. Přírodními pucolány jsou zejména vulkanické popely nebo popelové horniny, jako je například tuf. Ze syntetických pucolánů je jedním z nevýznamnějších popílek.

V popílku probíhá reakce tak, že čerstvý roztok s vysokým obsahem vápníku narušuje povrch sklovitých částic tak, že se vyluhují oxidy křemíku a hliníku. Tyto oxidy pak hydratují za vzniku hydrátu křemičitanu vápenatého (CSH gel) a hydrátu hlinitanu vápenatého, které vytvářejí stejné hydratační produkty jako při hydrataci cementu. [14]

2.4 Současné a potenciální aplikace popílku

Snaha o začlenění popílku do některých výrobních procesů započala na konci šedesátých let minulého století poté, co došlo k zpřesnění a částečné automatizaci metrologických technik ke stanovení prvkového, fázového a granulometrického složení popílků ze spalování uhlí. Vzhledem k objevení pucolánové reakce tohoto materiálu nastala snaha o aplikaci v cementárenských produktech. Přítomnost mullitu ve vysokoteplotním popílku pak napomohla výzkumu aplikace ve výrobě žárových materiálů. Na přelomu tisíciletí se s prohloubením znalostí v oblastech polymerů a kompozitních materiálů s organickou maticí popílek začal přidávat zprvu jako plnivo některých polymerních pěn a později i do částicových kompozitů, kde napomáhá zlepšovat některé mechanické vlastnosti, např. otěruvzdornost a rázovou houževnatost společně s vyšší teplotní odolností. [1, 15]

2.4.1 Cement

Popílek se začal přidávat do cementu původně z důvodu nahrazení části portlandského slínku, jehož výroba patří v celém stavebním průmyslu mezi ekonomicky a ekologicky nejnáročnější. Později se prokázalo, že cement s příměsí 15–20 % popílku je srovnatelný a v některých ohledech vykazuje i lepší vlastnosti než čistý portlandský cement. Jedná se například o nižší vodní koeficient, vyšší otěruvzdornost a nižší drobivost výsledného produktu. Popílek tedy vykazuje pozitivní účinky v čerstvém i zatvrdlém cementu. [14]

Podle normy je „popílek do betonu“ označen jako jemný prášek tvořený převážně kulovitými částicemi vzniklých spalováním antracitu, černého či hnědého uhlí, disponuje pucolánovými vlastnostmi a obsah aktivního SiO_2 činí alespoň 25 %. Cementy obsahující popílek spadají do kategorií portlandské směsné (CEM II), pucolánové (CEM IV) a cementy směsné (CEM V). [16]

V současné době se do cementů používá pouze popílek z vysokoteplotního spalování. Začlenění fluidního popílku je spojeno s řadou komplikací, především z důvodu nevhodného mineralogického složení a morfologie. Řada výzkumných prací se zabývá aplikací alespoň malého množství fluidního popílku z důvodu obsahu anhydritu II, který slouží jako regulátor tuhnutí. [14, 17]

2.4.2 Uhlíkové nanotrubičky

V průběhu posledních dekád byly prováděny rozsáhlé výzkumy uhlíkových materiálů, které vedly ke zjištění chemických a fyzikálních vlastností, způsobů přípravy a aplikace nově poznávaných struktur jakou jsou fullereny, uhlíkové nanotrubičky, uhlíková nanovlákná, grapheny, uhlíkové nanočástice a kubické nanonosiče.

Právě zmíněné uhlíkové nanotrubičky jsou velmi dobrými vodiči elektrické energie, jelikož disponují téměř nulovým odporem, který se navíc nezvětšuje s délkou vláken. Uplatnění by takové materiály mohly nalézt například v ultravodičích. Výroba těchto materiálů byla ekonomicky nevýhodná až do doby, kdy bylo objeveno, že je lze vyrábět drobnou modifikací výrobního procesu také z popílků bohatých na volný uhlík, který vzniká v elektrárnách spalujících biomasu.

Uhlíkové nanotrubičky se vyrábí nízkotlakovou depozicí v páře po několik hodin, kdy vzniká uhlíkový co-prekursor spolu s acetylenem. Tato směs se pak argonovým plynem vhání na katalyzátor, kterým je sám popílek. Katalyzátoru se přidává pouze velmi malé množství a samotný růst trubic se realizuje na křemíkové destičce při maximálním tlaku okolo 1 Pa

a zahřátí na přibližně 650 °C. V průběhu reakce dochází ke změně barvy z počáteční šedé až po konečnou černou (signalizuje přítomnost velkého množství nanotrubiček). [18]

2.5 Tradiční způsoby výroby kovů a jejich oxidů

Kovy jsou jedním z nejdůležitějších a nejužívanějších materiálů a jsou nedílnou součástí technického, technologického a ekonomického rozvoje. Jejich spotřeba se každoročně zvyšuje v řádu jednotek až desítek procent. [19]

Kovové materiály se používají pro nejrůznější aplikace již tisíce let, čímž dochází k postupnému vyčerpávání jejich přírodních nalezišť, nebo alespoň k poklesu obsahu v rudách. Tento problém přispívá ke vzniku nových teorií, jakým způsobem bude nutno upravit stávající tradiční postupy k výrobě kovů, které jsou často náchylné na vyšší čistotu vstupních surovin.

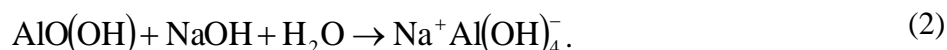
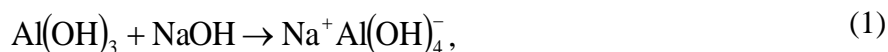
Tradiční způsoby výrobních postupů hliníku a titanu jsou shrnuty v podkapitolách 2.5.1 a 2.5.2.

2.5.1 Hliník

Hliník je třetím nejrozšířenějším prvkem na Zemi, tvoří hlavní složku mnoha vyvřelých minerálů včetně živců a slíd. V mírném podnebí tyto minerály postupně větrají a vytvářejí kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, montmorillonit $(\text{Na},\text{Ca})_{0,33}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a vermikulit $(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Nejdůležitějším minerálem pro průmyslovou výrobu hliníku je však bauxit, který je v mírném klimatu tvořen diasporem $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ a böhmitem $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ a v tropických oblastech s vyšší vlhkostí se vyskytuje jako gibbsit a hydrargilit $\text{Al}(\text{OH})_3$. Lze jej také najít ve vzácnějších minerálech – spinel MgAl_2O_4 , granát, beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, tyrkys $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a korund Al_2O_3 . [19, 20]

Výroba oxidu hlinitého

V současné době se hliník vyrábí Bayerovou metodou, která vychází z rozkladu bauxitu působením koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného v autoklávu při teplotách až 270 °C. Za těchto podmínek se rozpustí většina přítomného hliníku podle rovnic (1) a (2).



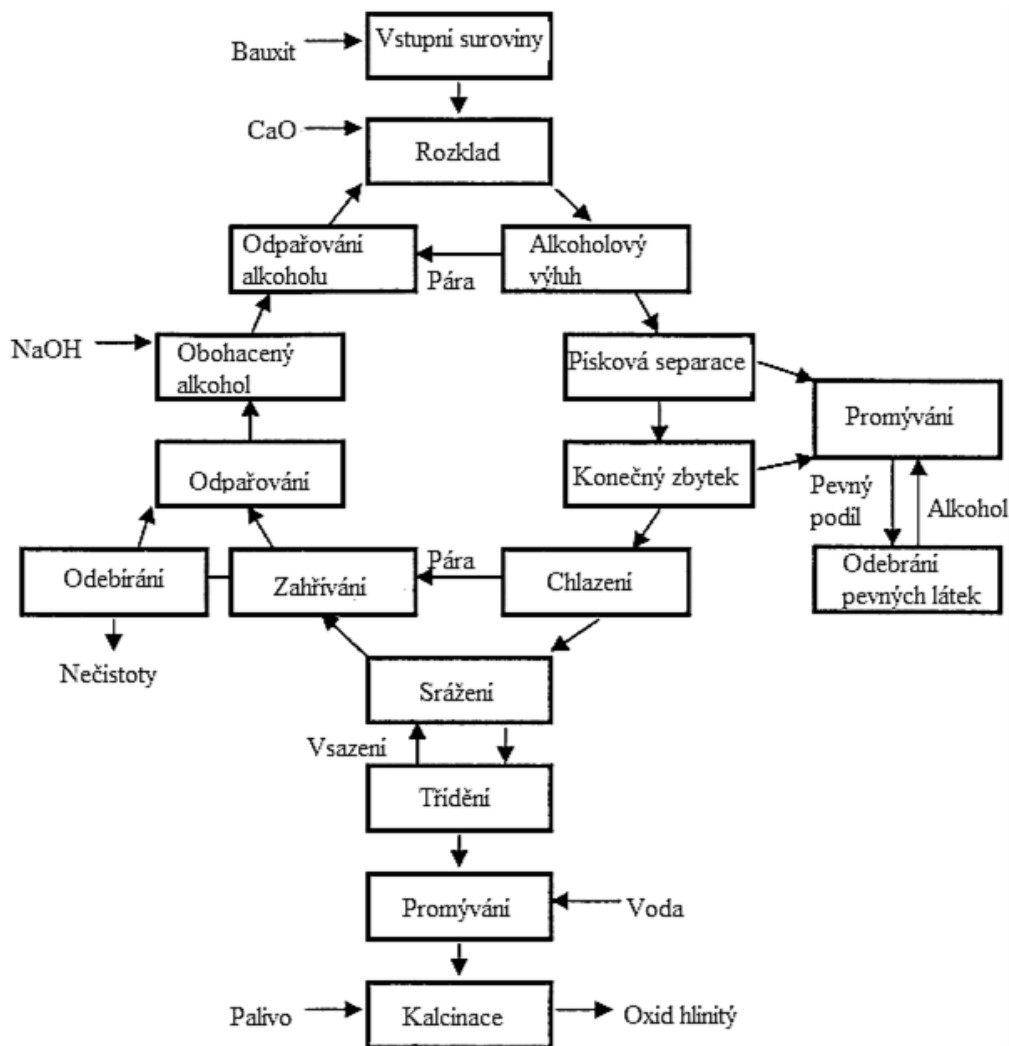
Nerozpustný zbytek (červený kal) obsahující oxidy železa, křemen, vápenec a hlinitokřemičitan sodný se udělí usazením či přefiltrováním. Po této operaci je roztok ochlazen a za přidání malého množství gibbsitu $\text{Al}(\text{OH})_3$ nastává krystalizace.



Následuje kalcinace gibbsitu na oxid hlinitý podle rovnice (4):



Bayerův proces je v dnešní době modifikován přidavkem různých organických látek, například polyhydroxykyselinami, alkoholy, fenoly a dikarboxylovými kyselinami (šťavelová). Tyto látky napomáhají precipitaci gibbsitu a rychlejšímu usazování červeného kalu. Veškerá aditiva jsou v procesu obnovována. [21] Schéma celého výrobního procesu znázorňuje následující obrázek.



Obrázek 5 Schéma Bayerovy výroby oxidu hlinitého [21]

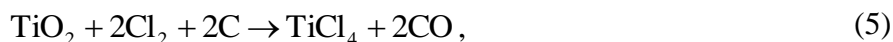
2.5.2 Titan

Titan je hojně rozšířeným prvkem zemské kůry, jedná se o tvrdý lehký kov, který je dobře odolný vůči korozi, ve vyleštěném stavu je schopen za laboratorní teploty odolávat i kyselinám. Vyskytuje se v mnoha horninách jako součást křemičitanů a oxidů, které jsou stálé vůči atmosférickým vlivům. Jeho hlavními minerály jsou ilmenit FeTiO_3 , rutil a anatas TiO_2 . Ložiska titanových rud se v České republice nacházejí pouze v podložních jílech severočeské hnědouhelné pánve, kde je jeho obsah 8–12 %, což se obsahem blíží popílku, v němž je jeho zastoupení 1–6 %. [1, 19]

Výroba oxidu titaničitého

Oxid titaničitý se průmyslově vyrábí z ilmenitu nebo rutilu termickou chlorací, případně sulfátovým způsobem. Jemně mletý oxid titaničitý nachází uplatnění jako pigment ve všech odvětvích průmyslu.

Průmyslově méně obvyklý chlorační proces vyžaduje vysokou čistotu vstupních surovin s obsahem titanu okolo 60 %, takže je vhodný pouze pro zpracování rutilu. Postup výroby vychází z chlorace v redukčním prostředí při teplotě okolo 1 000°C a následným spalováním chloridu titaničitého podle rovnic (5) a (6).

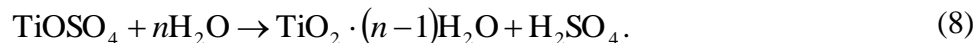


Tento postup je sice náročný na kvalitu vstupních surovin a celkovou těsnost výrobního ústrojí, na druhou stranu je ale výsledný pigment čistší, má rovnoměrněji rozdělenou velikost částic a vyšší kryvost.

Daleko používanější technologií je sulfátový způsob z ilmenitu, který je založen na reakci rudy s koncentrovanou kyselinou sírovou, čímž dochází k převedení titanu do roztoku a odstranění příměsí.

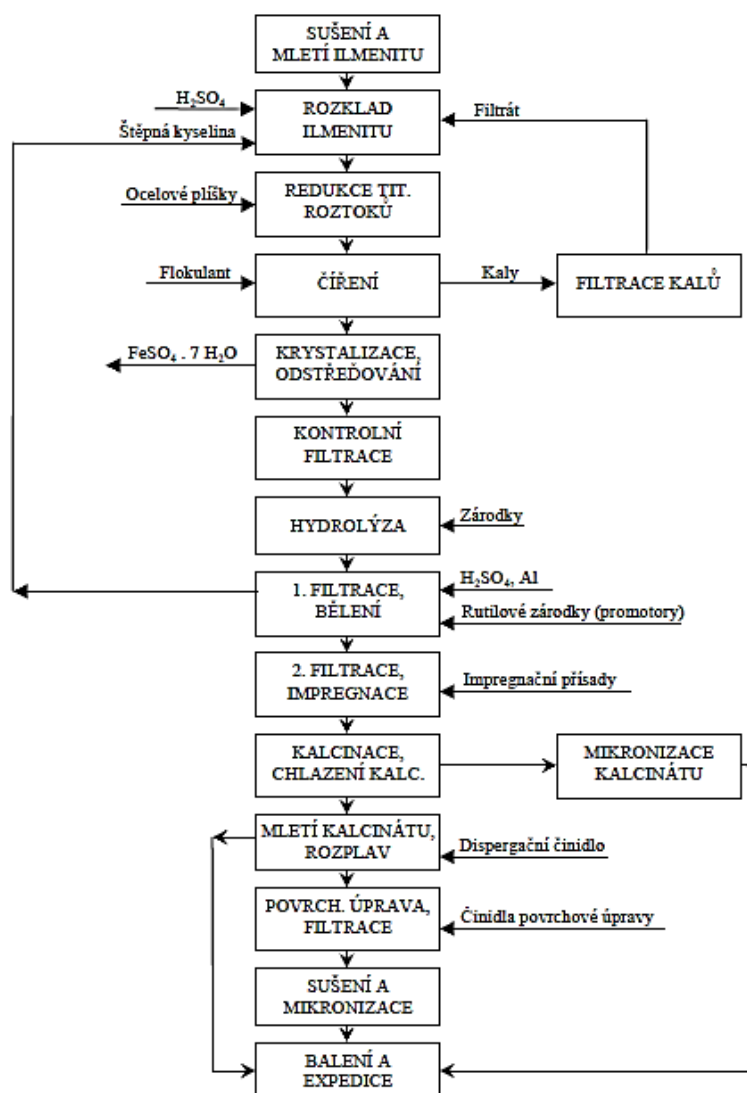


Následuje krystalizace a odfiltrování zelené skalice a poté hydrolýza roztoku titanu.



Poté následuje zpravidla několik filtrací a bělení oxidu titaničitého přidávkou koncentrované kyseliny sírové do titanového gelu. [22]

Schéma celého výrobního procesu je vyobrazeno na obrázku 6.



Obrázek 6 Schéma výroby TiO_2 sulfátovou metodou [22]

2.6 Způsoby výroby kovů z popílku

S rozmáhající se těžbou dochází k postupnému vyčerpávání nebo snižování obsahu kovů v jejich rudách. Některá dnes používaná ložiska například hliníku dosahují čistoty pouze okolo 40 %, což není o mnoho více, než je jeho zastoupení v odpadních energetických produktech. Z tohoto hlediska plyne snaha o znovuvyužití nejen hliníku, ale i dalších kovů, jako jsou železo, titan a také germanium, z odpadních surovin. [1]

Značná variabilita chemického a mineralogického složení popílků však zapříčiňuje jejich malé využívání, protože většina dosud známých technologických postupů pro izolaci prvků z tohoto materiálu je omezena pouze na určitý druh popílku. Na druhou stranu je však třeba zvážit fakt, že při využití dostupných technologií je možné z těchto druhotných surovin separovat kovy ekonomicky výhodně. Odpadá nutnost těžebních prací, mletí, čištění atd. Díky tomu je možné volit například nákladnější způsoby úpravy vstupních surovin. [1, 20]

2.6.1 Hliník

Hliník se v popílcích nachází v poměrně komplikovaných a málo reaktivních minerálech, jako jsou žárovzdorné materiály mullit $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, andalusity kyanit a sillimanit. Al_2SiO_5 , albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$, ojediněle pak jako Al_2O_3 . Podle převažující formy výskytu se pak volí vhodná metoda získávání. V případě převahy oxidických forem se upřednostňují hydrometalurgické a biohydrometalurgické procesy, zatímco v případě vyššího obsahu žárovzdorných materiálů se volí flotační a gravitační koncentrační metody. [1, 11, 12]

Separace hliníku

Technologie získávání hliníku, resp. aluminy z popílku lze rozdělit na kyselé, zásadité a kyselo-zásadité. Kyselé postupy vycházejí z loužení popílku v kyselině sírové, chlorovodíkové a fluorovodíkové. Tyto metody jsou sice relativně jednoduché na instrumentaci a levné na používané chemikálie, ale vyžadují užívání kyselinovzdorného vybavení. Alkalické metody využívají spékání popílku s vápencem, popřípadě s vápencem a sodou a následné zpracování produktu několika postupy na Al_2O_3 . [23]

Kyselé loužení

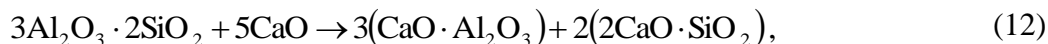
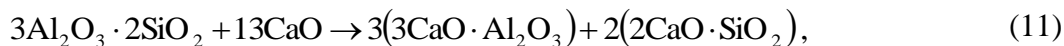
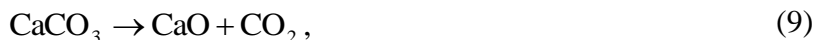
Pro přímé luhování hliníku z křemičité matrice se využívá loužení v kyselině sírové, chlorovodíkové nebo dusičné. Nízká koncentrace kyseliny a její malý přebytek spolu s loužením při laboratorní teplotě i po několik desítek hodin vykazují jen velmi malé výtěžky. Pro zvýšení výtěžnosti je nutno loužit několik hodin za použití směsi koncentrované kyseliny sírové a koncentrované kyseliny dusičné pod refluxem. I v tomto případě se v roztoku bude nacházet maximálně 50 % hliníku. V praxi by to znamenalo nutnost opakování procesu. [24]

Spékání s vápencem

Daleko účinnější metodou je slinování popílku spolu s vápencem, sádrou nebo sodou. Postup pro separaci hliníku z popílku vznikl modifikací dřívějšího Pedersonova procesu používaného k výrobě surového železa s využitím kalcium-aluminátových strusek ze směsi bauxitu, železné rudy, uhlí a vápence.

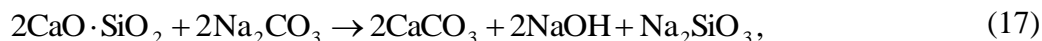
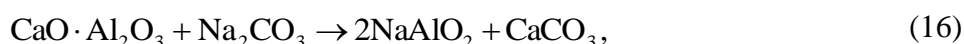
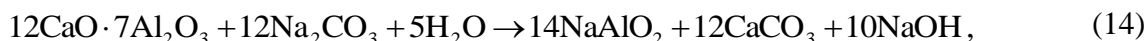
Po magnetické separaci železitých minerálů dochází ke smísení popílku s vápencem a slinování této směsi při teplotě nad $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, což vede k aktivaci popílku. Vápenec se za vysoké teploty rozkládá na volné vápno, které reaguje v pevné fázi s neaktivním mulitem a křemenem za vzniku dodekakalciumheptaaluminátu $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, který se snadno rozpouští v extrakčním činidle za vzniku oxidu sodno-hlinitého. Reakcí mohou vznikat také

méně rozpustné trikalciumaluminát $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ a kalciumaluminát $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ podle následujících rovnic (9)–(13).

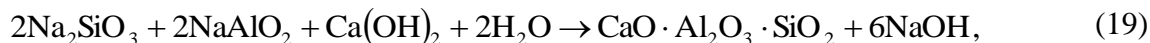


Vzniklý dikalciumsilikát (C_2S) se během chlazení samovolně transformuje z metastabilní monoklinické β -modifikace na orthorombickou γ -modifikaci. Tato změna je spojená s dilatací objemu, která vede k rozpadu matrice a není třeba provádět mletí.

Následuje loužení vzniklého spečence v roztoku Na_2CO_3 . Vzniklý NaAlO_2 je v roztoku zcela rozpustný, zatímco z C_2S se formují nerozpustné produkty. Průběh loužení popisují rovnice (14)–(18).



V ideálním případě by měl být všechen oxid křemičitý vázán do nerozpustných produktů, ale v praxi zůstává v roztoku 2–3 % SiO_2 . Aby byla účinnost této metody optimální, je zapotřebí snížit obsah SiO_2 až pod hranici 0,02 %. Toho lze docílit zahřátím směsi na 70 °C, přidáním vápna a vytvořením nerozpustných hlinitokřemičitanů podle rovnice (19).



Následuje probublávání směsi oxidem uhličitým za intenzivního míchání. Při dosažení určitého pH nastává hydrolyza NaAlO_2 za vzniku $\text{Al}(\text{OH})_3$, jehož částice se snadno shlukují do různých aglomerátů. Přídavkem dispergačních činidel jako jsou polyethylenglykol nebo polyvinylalkohol lze snadno řídit shlukování, což usnadní následnou filtraci, po které následuje kalcinace za vzniku aluminy. [24] Tyto procesy popisují reakce (20)–(22).

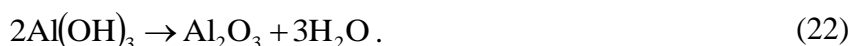
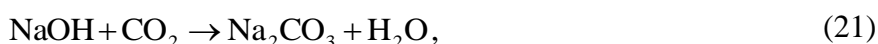
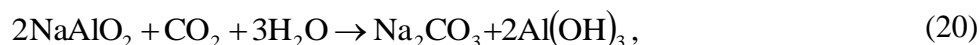
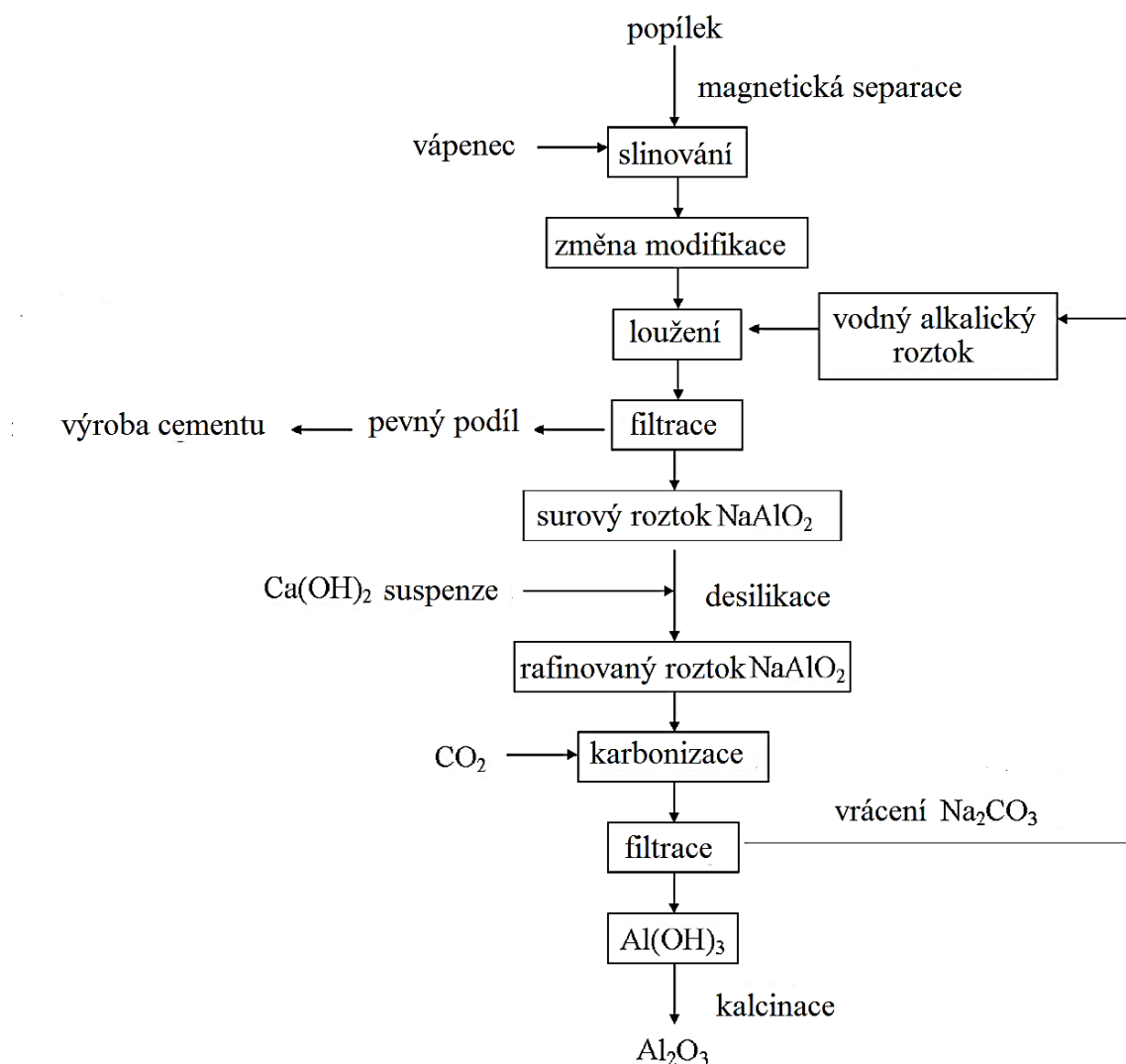


Schéma celého procesu je znázorněno na následujícím obrázku:



Obrázek 7 Schéma vápencového spékacího procesu [24]

2.6.2 Titan

Titan je v popílcích vázán částečně i ve formě oxidů (rutil, ilmenit, perovskit CaTiO_3), ale hlavně je přítomen v amorfnní fázi. Minerály obsahující příměs železa jsou slabě magnetické. Pro separaci titanu se používají hydrometalurgické a biohydrometalurgické procesy. [1]

Separace titanu

Pro výběr vhodné metody je nutná znalost vazby konkrétního prvku v minerální fázi, což ovlivňuje upravitelnost vzorku. Titan je v popílcích vázán především do amorfnní fáze silikátové matrice Si-Al-Ti-Fe , Al-Si-K-Fe-Ti , Al-Si-Ti . Tuto matici je možné rozčlenit pouze chemickým způsobem. Uvolnění titanu je možné dosáhnout také bakteriálním loužením. [1]

Termická chlorace

Jedním z možných způsobů zisku titanu z popílku ve formě TiO_2 je chlorace popílku za vysoké teploty. Tuto metodu lze aplikovat pro vzorky zbavené oxidických sloučenin železa, a které zároveň disponují nespáleným uhlíkem, aby nebylo nutné do procesu dodávat redukovadla. Popílek je touto metodou chlorován v uzavřeném reaktoru pod tlakem při teplotě 900–1 100 °C po dobu několika hodin několikanásobným přebytkem plynného chloru za vzniku chloridu titaničitého, který následným procesem oxolýzy reaguje na TiO_2 . Použitím náročnějších a sofistikovanějších závěrečných metod je možné tímto způsobem připravit i kovový titan. Výroba titanové běloby tímto způsobem není z ekonomického hlediska příliš výhodná, ale v případě využití částečně separovaného popílku od ostatních prvků, ve kterých se obsah Ti může pohybovat dokonce i kolem 40 %, se tato metoda může jevit jako zajímavé řešení. [1, 25]

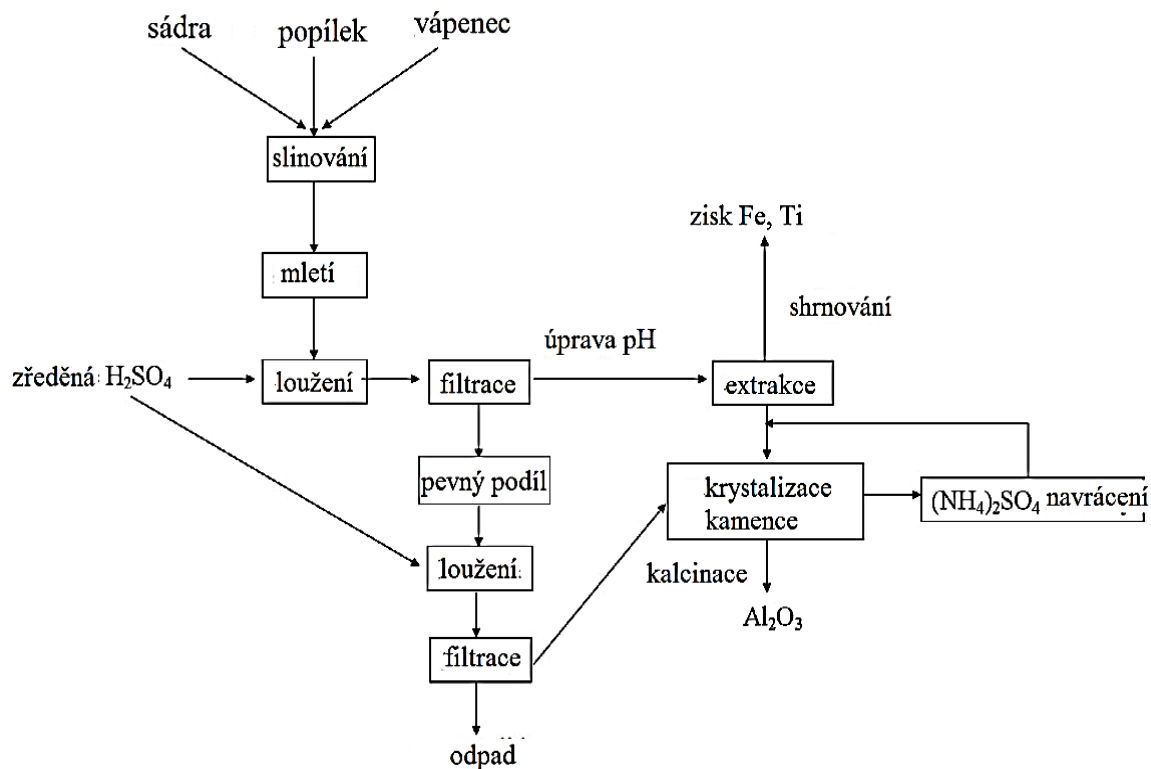
Selektivní srážení

Jiným, multi-separačním procesem lze titan separovat selektivně bez náročných předúprav vzorku. Jemně rozemletý popílek se louží několik hodin ve zředěné kyselině sírové (možno za míchání i refluxu), čímž dochází k uvolnění toxických a užitkových prvků včetně Ti (dále Al, Fe, Si, As, Cd, Hg, Pb) z pevné fáze. Nerozpuštěný zbytek suroviny sedimentuje a lze jej snadno odfiltrovat od výluhu. Jednotlivé kovy jsou přidavkem 25% roztoku hydroxidu amonného sráženy za tvorby ne zcela stechiometrických komplexů sírano-aqua-ammonných. Jedná se o velmi selektivní metodu, jelikož rozmezí hodnoty pH podmiňující vyvločkování jednotlivých komplexů disponuje dostatečně širokým intervalem, takže nedochází k tvorbě komplexů s podvojným kationtem.

Titan se sráží při pH 2,05, hliník při pH 6,5 a zbylé a toxické prvky až při pH 8,5 a vyšším. Tato metoda je tedy pro titan a hliník zcela selektivní a relativně ekonomická. Separaci lze získat kovy v jejich oxidické formě krátkým přežlínáním za postupného uvolňování amoniaku a oxidu siřičitého, které mohou být následně navraceny do výrobního procesu loužícího a srážecího média.

Pro zvýšení účinnosti se do roztoku o pH 2,05 mohou rovněž vnášet bakterie rodu *Rhodococcus* adsorbované na magnetitu. Bakterie se během biomagnetické separace přesouvají z magnetitu na materiál, který obsahuje Ti. Již po 1 h loužení se rozpouští 25 % přítomného Al, Ti a Fe, 15 % Si a 97–99 % As, Cd, Hg, Pb. Při tandemovém loužení lze z vstupních materiálů odseparovat až 99 % Ti a Al. Tato metoda je rovněž vhodná i pro popílky s nízkým obsahem Ti okolo 1 %. [26]

Tuto metodu lze vhodně doplnit např. o spékání popílku se sádrou a vápencem při teplotě 1 200 °C alespoň po dobu 15 min a po semletí spečence lze následně pokračovat procesem loužení v kyselině sírové podle schéma na obrázku 8. Reakcí při výpalu vznikají přidavkem sody a vápence lehce chemicky degradovatelné minerály. [24]



Obrázek 8 Schéma modifikovaného slinovacího procesu [24]

2.6.3 Železo

V popílcích se železo vyskytuje především v oxidických minerálech, které jsou charakteristické vysokou hodnotou magnetické susceptibility a bývají slabě až silně magnetické, což se využívá k separaci od ostatních minerálů. Kromě čistých oxidů se vyskytuje i jako příměs v minerálech titanu (ilmenit, ilmenorutil). Část železa se nachází také v kovové formě a část i v amorfnní fázi v křemičitanové matici. [1]

Z hlediska nízkého zastoupení železa v popílku by se jeho výroba separací z této suroviny nevyplatila, ale může být do budoucna vhodná pro podniky, které se zabývají produkcí anorganických pigmentů, jelikož lze z popílku vyrobit vedle titanové běloby také železitá barviva.

2.6.4 Germanium

Germanium patří mezi rozptýlené stopové prvky, jeho samostatné minerály agryrodit Ag_8GeS_6 a germanit $\text{Cu}_3(\text{Ge,Fe,(S,As)}_4$ se vyskytují velmi vzácně. Kromě odpadů ze zpracování sfaleritu lze germanium najít v uhlí a produktech z jeho spalování. V České republice je germanium zastoupeno v černém uhlí těženém v plzeňské a kladenské pánvi a v hnědém uhlí ze Sokolovska.

V současné době se germanium získává z odpadních koncentrátů získaných při zpracování polysulfidických rud zinku, mědi a olova. Ziskem Ge z úletových popílků se zabývá pouze několik závodů ve Velké Británii a Rusku. Zásoby v úletových popílcích z germaniozních uhlí se odhadují na několik tisíc tun. [1, 6]

3 CÍLE PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je vyhodnotit prvkové a fázové složení a na základě těchto výsledků zvážit možnosti a způsoby separace vybraných složek z tuhých zbytků po spalování uhlí, jež jsou téměř z 80 % deponovány na složištích. K prvotnímu vyloužení vybraných složek (Fe, Ti a Al) bude použito kyseliny sírové v několika koncentracích. Dále bude studován vliv času a teploty na vyloužení těchto sledovaných prvků z popílku působením kyseliny sírové. Následně budou studovány podmínky dalšího dělení jednotlivých složek z připravených kyselých výluhů.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité suroviny a chemikálie

- Vysokoteplotní popílký z hnědého uhlí:
 - Prunéřov,
 - Počerady.
- Fluidní popílký z hnědého uhlí a biomasy:
 - Ledvice ložový – hnědé uhlí,
 - Ledvice filtrový – hnědé uhlí,
 - Tisová filtrový – hnědé uhlí,
 - Jindřichův Hradec ložový – biomasa,
 - Jindřichův Hradec filtrový – biomasa.
- Kyselina sírová 96%; p. a. Lachner,
- Hydroxid sodný, práškový; p.a. Lachner,
- Vodný roztok amoniaku 25% Lachner,
- destilovaná voda.

4.2 Instrumentální metody

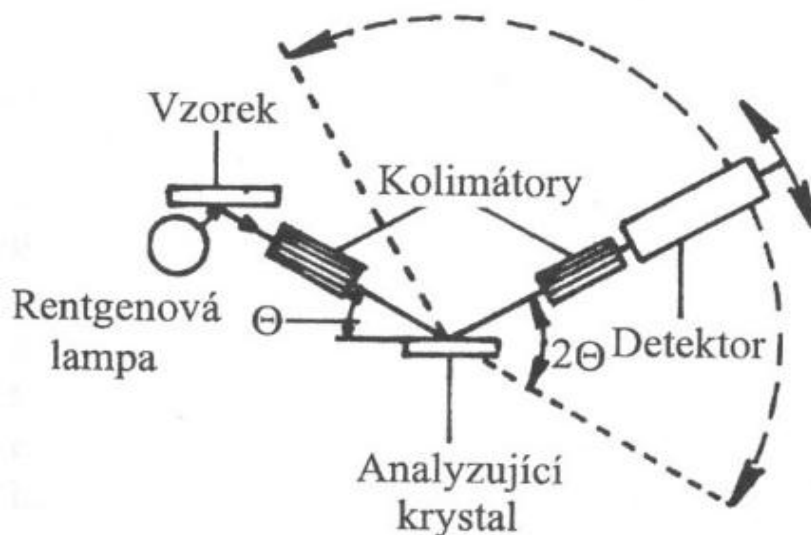
Pro určení složení popílků bylo použito několik analytických metod tak, aby bylo určeno prvkové a fázové složení. V případě prvkových analýz byla měření prováděna rentgenovou fluorescenční spektrometrií a také na elektronovém rastrovacím mikroskopu z důvodu porovnání výsledků.

4.2.1 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF) je jednoduchá nedestruktivní metoda, která se využívá k určování prvkového složení vzorků slitin, minerálů, keramických materiálů, půd, barviv a také biologických materiálů. Principem této metody je interakce rentgenového záření se vzorkem a následné uvolnění sekundárního (fluorescenčního) záření. Jako zdroj záření se využívá Mo, případně W lampa. Při interakci dochází k excitaci elektronu na energeticky vyšší hladinu a vyzáření sekundárního rentgenova záření, které je pro každý prvek charakteristické.

Na vzduchu je možné identifikovat prvky v rozsahu Al–U, při analýze ve vakuu, lze rozpoznat i Be. Hrana detekce se pohybuje v rozmezí koncentrace $10\text{--}10^{-4}\%$ a přesnost stanovení 5–10 %. Výhodou této metody je, že před analýzou není nezbytně nutné provádět rozklad vzorku či separaci stanovovaného prvku. [27, 28]

V praxi se používají dva typy fluorescenčních spektrometrů. Prvním typem je vlnově disperzní, kde je jako disperzní prvek použit krystal, který rozkládá sekundární záření na základě vlnových délek. Schéma tohoto uspořádání vystihuje obrázek 9. Druhým typem jsou spektrometry energiově disperzní, ty detekují sekundární záření na základě rozdílných energií uvolněných fotonů. [27] Analýza byla provedena na spektrometru Xenometrix EX6600.

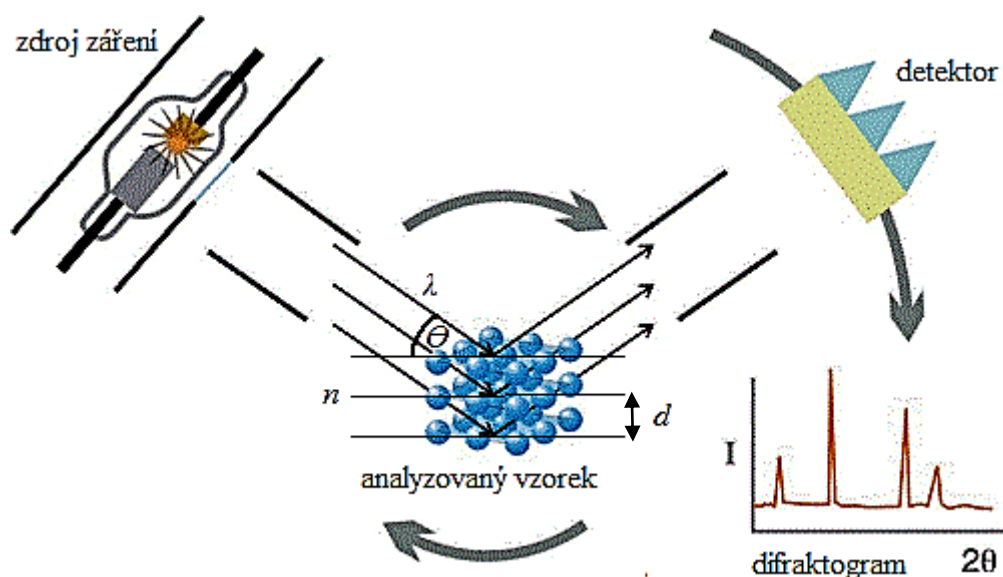


Obrázek 9 Schéma XRF [27]

4.2.2 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je experimentálně jednoduchá a informačně bohatá metoda, která slouží pro fázovou a strukturní analýzu, studium tenkých vrstev, analýzu textur a výzkum materiálů. [27]

Principem metody je interakce rentgenového záření s elektrony v pružném rozptylu. Díky pravidelné struktuře atomů v krystalické fázi vzorku dochází k rozptylu a následné interferenci záření, což vede k vzniku difrakčních maxim. Jejich poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a na uspořádání v 3D prostoru. Difrakční obrazec je pro každý krystal charakteristický a jedinečný. [29] Princip měření je vyobrazen na obrázku 10. Měření bylo provedeno na přístroji Empyrean vyrobený firmou Panalytical.



Obrázek 10 Schéma principu XRD [29]

Při dopadu svazku monochromatického záření, jehož vlnová délka je srovnatelná se vzdáleností mezi ionty, na krystal mohou být paprsky záření v určitém směru zesíleny a v ostatních směrech zcela vyrušeny. Aby nastala konstruktivní interference, musí být rozdíl drah paprsků odražených ze dvou různých rovin roven celému násobku délky vlny, tzv. Braggova podmínka:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \quad (23)$$

kde n je celočíselný řád difrakce,

λ je vlnová délka rentgenového záření,

d je mřížková konstanta,

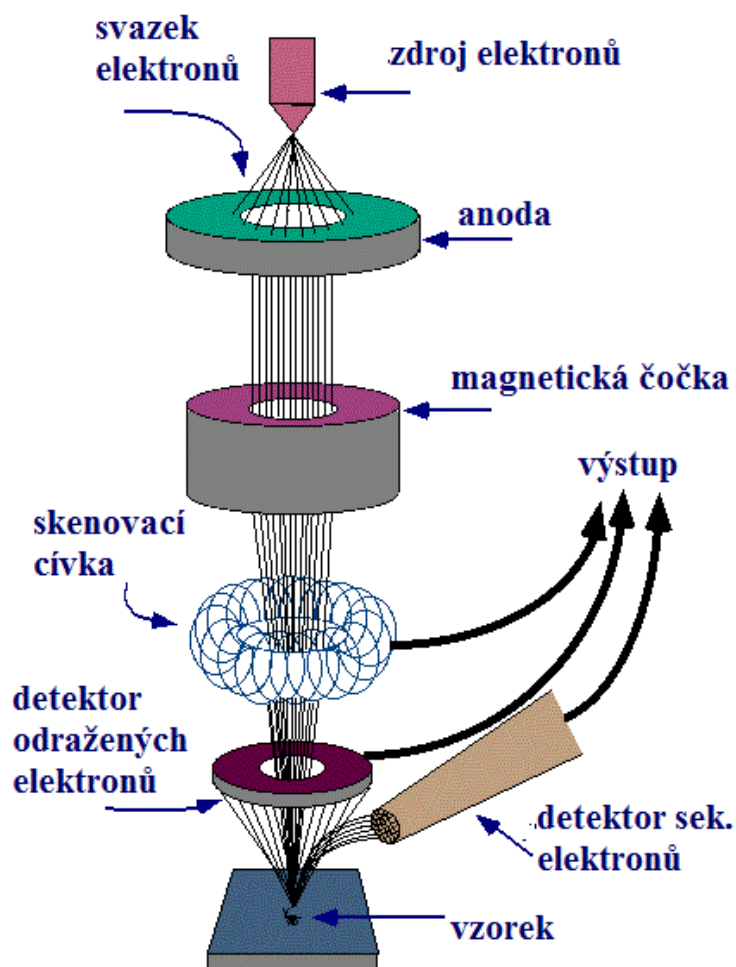
θ je úhel dopadu [29].

4.2.3 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) je zařízení, které je schopno získat vysoce kvalitní obraz zkoumaného vzorku. Snímky mají trojrozměrný vzhled a jsou vhodné pro následné studium povrchů zkoumaných materiálů při vysokém zvětšení. [30]

Principem pozorování v rastrovacím elektronovém mikroskopu je interakce primárních elektronů s povrchem vzorku za uvolnění sekundárních elektronů, které jsou snímány detektory. Detekovány jsou sekundární elektrony, což jsou primárním svazkem excitované elektrony z vnějších slupek atomů a odražené elektrony, které jsou ovlivněny atomovým jádrem. Detekce sekundárních elektronů přináší informace o reliéfu vzorku s velkým rozlišením a se značně velkou hloubkou ostrosti nedosažitelnou optickými mikroskopy.

[30, 31] Schéma uspořádání komponentů mikroskopu znázorňuje obrázek 11. Měření bylo realizováno na přístroji ZEISS EVO LS10 s energiově-disperzní spektroskopií.



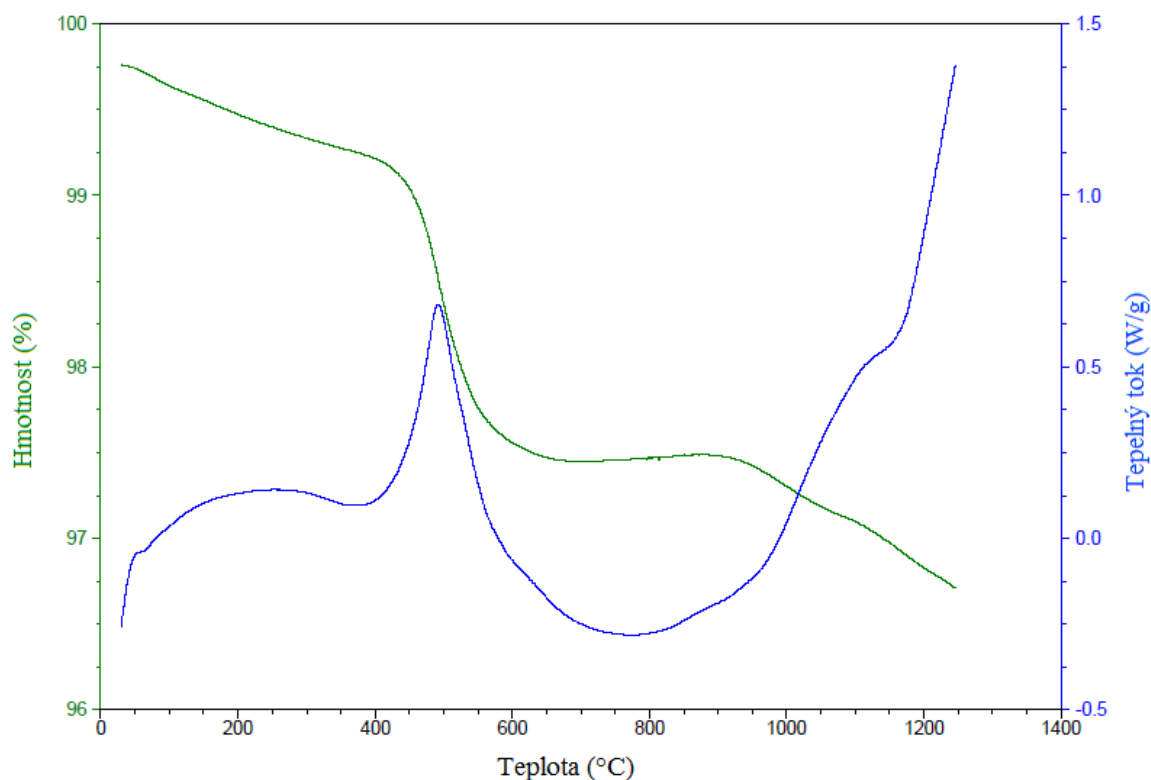
Obrázek 11 Schéma elektronového mikroskopu [32]

4.2.4 Diferenciální termická analýza

Termická analýza je metoda, která se zabývá chováním a ději materiálu při tepelných procesech. V průběhu termických dějů může docházet ke změně hmotnosti, případně spotřebovávání energie v materiálu. Skloubením termogravimetrie (TG) s diferenciální termickou analýzou (DTA) můžeme pozorovat změny více fyzikálních veličin materiálu během jednoho měření, což podává informace o složení vzorku. Pozorujeme pak tedy tepelnou stálost a produkty vznikající v důsledku tepelného rozkladu materiálu. Jedná se o jednoduchou, dobře reprodukovatelnou, rychlou a zároveň přesnou metodu např. pro určování fázového složení systému.

V první fázi zahřívání dochází k prostému sušení, což vede k první významné ztrátě hmotnosti. Následně mohou být pozorovány endotermní a exotermní píky spojené se změnami

v krystalografických strukturách. Typický je u silikátových materiálů pík při teplotě 573 °C, kdy nastává změna modifikace křemene na vysokoteplotní. S vyššími teplotami s ohledem na druh materiálu mohou následovat další hmotnostní úbytky, které jsou způsobeny rozkladem materiálu a uvolnění plynů. [33] Průběh teplotních změn vysokoteplotního popílku je vyobrazen na obrázku 12. Měření byla prováděna na přístroji SDT Q 600 (TA Instruments).



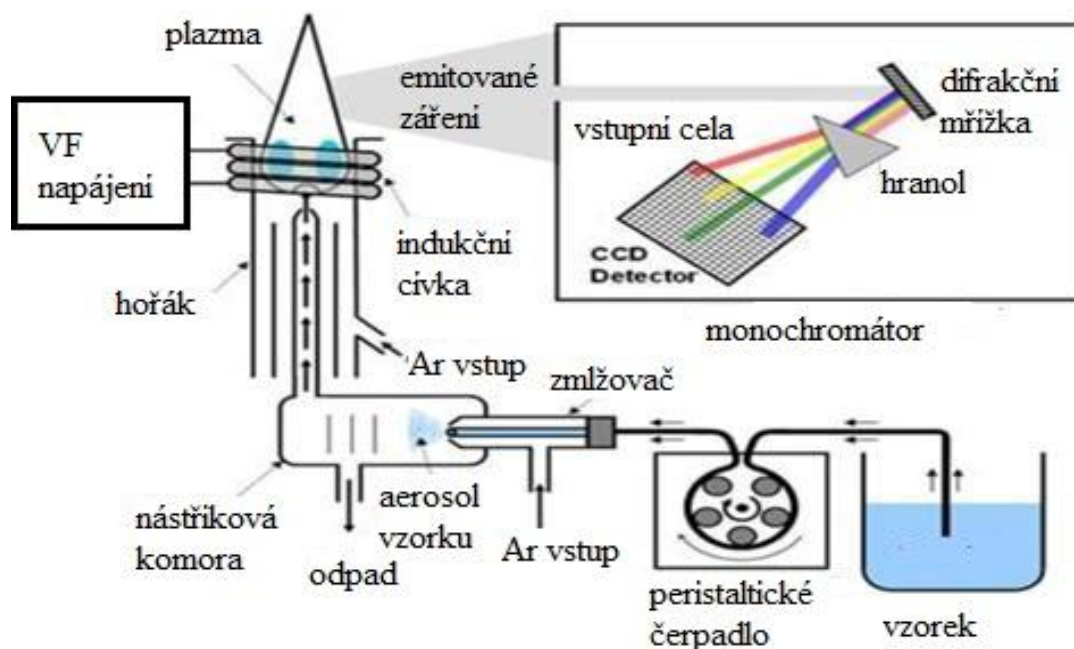
Obrázek 12 Graf teplotní TG-DTA analýzy vysokoteplotního popílku

4.2.5 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) je relativně jednoduchá a zároveň velmi přesná metoda, která poskytuje informace o prvkovém složení vzorku. Metoda kombinuje ICP, které ionizuje částice ve vzorku pomocí plazmového výboje a OES, která tyto ionty vyhodnocuje. Velkou výhodou této metody jsou nízké detekční limity, díky kterým lze stanovit i stopové prvky.

Vzorky se měří v kapalně, případně plynné fázi. K ionizaci dochází v hořáku s indukčně vázaným plazmatem. Nejčastěji se využívá plazma argonu, která se vytváří a udržuje střídavým vysokofrekvenčním polem. Do plazmy je nosným plynem (nejč. Ar) vháněn aerosol, kde se při teplotě okolo 10 000 K nástřík vysuší, odpaří a atomizuje. Uvolněné atomy se vlivem velkého množství energie ionizují a excitují. Excitované stavy jsou nestabilní, proto dochází k deexcitaci na základní hladinu za uvolnění fotonu o určité vlnové délce. Vyzářené fotony prochází monochromátorem a dopadají na detektor, který poskytuje čárové spektrum, kde

poloha píků udává, o jaký prvek se jedná, a výška píku je úměrná intenzitě signálu, který je možno přepočítat na koncentraci. [34, 35] Schéma přístroje je vyobrazeno na obrázku 13. Měření bylo realizováno na přístroji francouzské produkce Horiba Scientific – Ultima 2.



Obrázek 13 Schéma ICP-OES [35]

4.3 Příprava směsí a loužení

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Analýza vstupních surovin

5.1.1 Fázové složení

Studium fázového složení používaných hnědouhelných popílků prokázalo variabilitu v porovnání vysokoteplotních a fluidních popílků. První zmíněné tvoří vlivem vysoké teploty a také delší expozice v kotli obtížně rozložitelné žárovzdorné minerály, jako např. mullit. Dále zde může docházet k přeměně β -křemene na kristobalit. Fluidní popíky jsou typické vyšším obsahem volného vápna a anhydritu. Souhrnné výsledky jsou uvedeny tabulce 5.

Tabulka 5 Výsledky kvantitativní Rietveldovy XRD analýzy popílků z hnědého uhlí

| Popílek hm % | Počerady | Pruněřov | Tisová úlet | Ledvice úlet | Ledvice lože |
|--|-----------------|-----------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Anhydrit CaSO_4 | – | – | 11,6 | 5,7 | 8,0 |
| Křemen SiO_2 | 9,2 | 6,3 | 7,5 | 8,5 | 12,2 |
| Vápno CaO | – | – | 1,2 | 2,5 | 2,0 |
| Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | – | – | 1,8 | 2,7 | 1,0 |
| Magnetit Fe_3O_4 | 9,0 | 5,2 | – | – | 1,7 |
| Hematit Fe_2O_3 | – | – | 3,2 | 1,0 | 0,1 |
| Anatas TiO_2 | – | – | 2,4 | 1,5 | 2,6 |
| Kalcit CaCO_3 | – | – | 7,6 | 0,4 | 0,5 |
| Muskovit $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ | – | – | – | 0,8 | 1,6 |
| Anortit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | – | – | 1,5 | – | – |
| Mullit $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ | 32,6 | 12,7 | – | – | – |
| Kristobalit SiO_2 | – | 1,1 | – | – | – |
| Amorfní fáze | 57,0 | 74,8 | 63,1 | 77,0 | 70,3 |

Fluidní popílků z biomasy obsahují anhydrit a velké množství odsiřovacího činidla, dále se zde vyskytují především minerály draslíku, případně vápníku. Celkové výsledky jsou k porovnání v tabulce 6.

Tabulka 6 Výsledky kvantitativní Rietveldovy XRD analýzy popílků z biomasy

| Popílek hm % | Jindřichův Hradec filtr | Jindřichův Hradec lože |
|--|--|---|
| Anhydrit CaSO_4 | 1,9 | 1,6 |
| Křemen SiO_2 | 0,3 | 0,7 |
| Kalcit CaCO_3 | 18,1 | 16,9 |
| Arkanit K_2SO_4 | 34,2 | 17,9 |
| Sylvín KCl | 3,1 | 0,4 |
| Potaš K_2CO_3 | 3,4 | 5,6 |
| Hydroxyapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ | 0,4 | 0,1 |
| Hydrát $\text{Ca}_4(\text{Fe,Al})_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0,4 | 4,0 |
| Amorfní fáze | 48,2 | 52,8 |

5.1.2 Prvkové složení

Popílků obsahují velké množství amorfní fáze, jejíž složení nelze použitím metody XRD určit. Zároveň metoda XRD není schopna přesně určit zastoupení minoritních fází. Z tohoto důvodu bylo určeno prvkové (chemické) složení. S ohledem na možnost porovnání výsledků, kdy některé výzkumné práce používají ke stanovení prvkového složení metodu SEM-EDS (včetně obsahu kyslíku) a jiné pak metodu XRF (kde je nutnost obsah kyslíku dopočítat), byly vzorky popílků proměřeny oběma zmíněnými metodami. Výsledky prvkového stanovení jsou shrnuty v tabulkách 7 a 8, výsledky XRF přepočítané na oxidové formy jsou obsaženy v tabulce 9.

Tabulka 7 Chemické složení popílků měřené metodou SEM-EDS

| hm % Popílek | Al | Fe | Ti | Mg | Ca | Si | K | Na | S | C |
|----------------------------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|
| Počerady | 14,66 | 5,18 | 1,06 | 0,73 | 1,34 | 23,55 | 2,15 | 0,35 | 0,23 | – |
| Pruněrov | 10,60 | 16,15 | 0,90 | 1,06 | 2,73 | 20,67 | 1,06 | 0,46 | 0,45 | – |
| Tisová filtr | 12,89 | 4,87 | 3,64 | 0,37 | 9,34 | 14,89 | 0,33 | 0,21 | 0,53 | 0,01 |
| Ledvice filtr | 13,67 | 4,06 | 1,77 | 0,56 | 9,29 | 17,10 | 0,62 | 0,12 | 1,45 | – |
| Ledvice lože | 14,55 | 3,68 | 2,08 | 0,44 | 5,02 | 19,28 | 0,86 | 0,16 | 1,77 | – |
| Jindřichův Hradec filtr | – | – | – | 0,40 | 6,02 | 0,30 | 14,81 | 0,24 | 3,44 | 45,39 |
| Jindřichův Hradec lože | 0,27 | – | – | 0,70 | 8,78 | 0,96 | 22,75 | 0,20 | 4,33 | 34,08 |

Tabulka 8 Chemické složení studovaných vzorků měřené metodou XRF

| hm % Popílek | Al | Fe | Ti | Mg | Ca | Si | K | Na | S |
|-----------------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| Počerady | 15,61 | 5,21 | 1,10 | 0,20 | 2,10 | 25,28 | 1,12 | 0,09 | 0,30 |
| Pruněrov | 12,34 | 12,40 | 0,78 | 0,51 | 4,32 | 21,81 | 0,45 | 0,15 | 0,96 |
| Tisová filtr | 14,47 | 5,06 | 2,98 | 0,17 | 16,90 | 15,77 | 0,36 | 0,02 | 2,93 |
| Ledvice filtr | 14,78 | 4,92 | 2,01 | 0,23 | 15,18 | 15,00 | 0,39 | 0,17 | 2,57 |
| Ledvice lože | 11,92 | 5,49 | 1,77 | 0,23 | 17,07 | 16,22 | 0,41 | 0,05 | 2,58 |

Tabulka 9 Chemické složení studovaných vzorků měřené metodou XRF (přepočteno na oxidy)

| hm % Popílek | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | MgO | CaO | SiO ₂ | K ₂ O | Na ₂ O | SO ₃ |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|-------|------------------|------------------|-------------------|-----------------|
| Počerady | 29,50 | 7,45 | 1,83 | 0,32 | 2,94 | 54,04 | 2,69 | 0,24 | 0,76 |
| Pruněrov | 23,32 | 17,73 | 1,30 | 0,84 | 6,05 | 46,62 | 1,07 | 0,40 | 2,40 |
| Tisová filtr | 21,68 | 7,23 | 4,98 | 0,29 | 23,65 | 33,71 | 0,87 | 0,05 | 7,32 |
| Ledvice filtr | 27,93 | 7,03 | 3,36 | 0,38 | 21,24 | 32,07 | 0,93 | 0,47 | 6,42 |
| Ledvice lože | 22,53 | 7,85 | 2,96 | 0,38 | 23,89 | 34,67 | 0,99 | 0,13 | 6,44 |

Porovnáním chemického složení popílků (tabulka 7 a 8) stanoveného metodami SEM-EDS a XRF nalezneme jisté drobné odlišnosti. Dopočet do 100 % tvoří kyslík, který v tabulkách není uveden. Pro následné výpočty účinností extrakce a teoretický výtěžností čistých kovů z navážky 1 t byla použita data získaná metodou XRF. A to z důvodu, že SEM provádí analýzu na povrchu vzorku, zatímco XRF z celého jeho objemu. Provádět měření rentgenovou fluorescencí popílků z biomasy nepřináší přesné výsledky z důvodu, že tyto materiály obsahují poměrně velké množství nespáleného uhlíku. Pomocí použitého spektrometru lze stanovit pouze prvky těžší

než sodík. Tabulka 9 je v textu řazena z důvodu porovnání výsledků silikátové analýzy s jinými vzorky popílků.

5.1.3 Ztráta žíháním a TG-DTA analýza

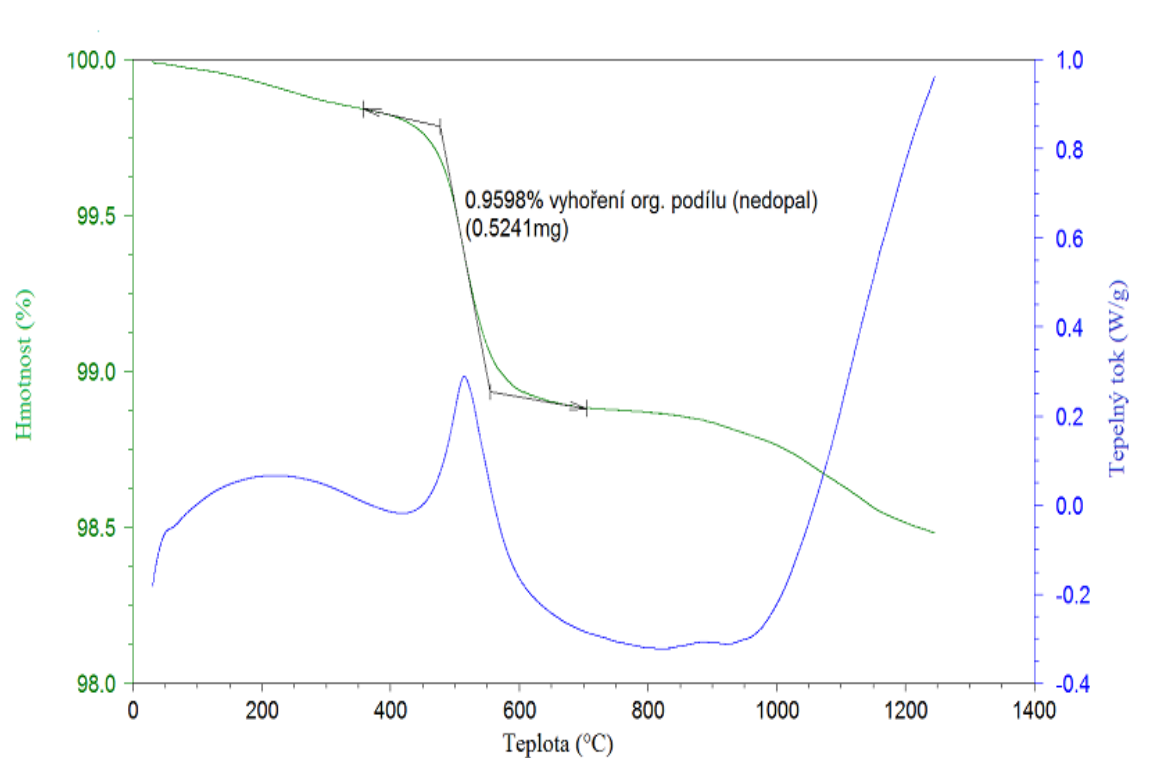
U všech vzorků zkoumaných popílků z uhlí i biomasy byla provedena zkouška ztráty žíháním v keramických kelímcích. Pro každý typ popílku byla zkouška provedena dvakrát. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 10.

Tabulka 10 Ztráta žíháním popílků

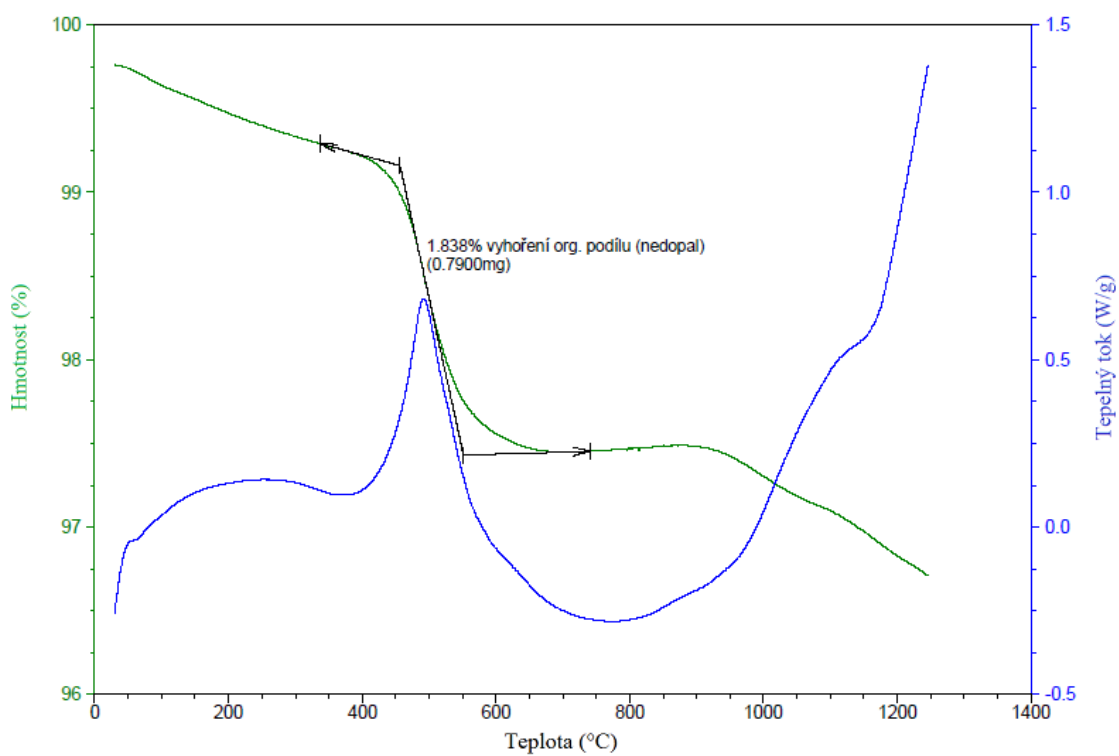
| Ztráta m (%) Popílek | A | B | průměr |
|---------------------------------------|----------|----------|---------------|
| Počerady | 1,05 | 1,04 | 1,045 |
| Pruněřov | 2,95 | 2,97 | 2,960 |
| Tisová filtr | 3,10 | 3,09 | 3,095 |
| Ledvice filtr | 1,80 | 1,83 | 1,815 |
| Ledvice lože | 2,92 | 2,91 | 2,915 |
| Jindřichův Hradec filtr | 39,83 | 40,23 | 40,030 |
| Jindřichův Hradec lože | 37,74 | 37,95 | 37,845 |

Popílek z Jindřichova Hradce vykazuje vysokou ztrátu žíháním, která je způsobena zejména vysokým obsahem nespáleného podílu, tzv. nedopalu a také nerozloženým odsiřovacím činidlem.

Ztráta žíháním však neposkytuje informace o zastoupení vlhkosti materiálu, množství nedopalu, obsahu nezreagovaného odsiřovacího činidla apod. Z tohoto důvodu byly vzorky podrobeny TG-DTA analýze. Záznamy teplotního chování popílků jsou vyobrazeny v následujících obrázcích (obrázky 14–20).

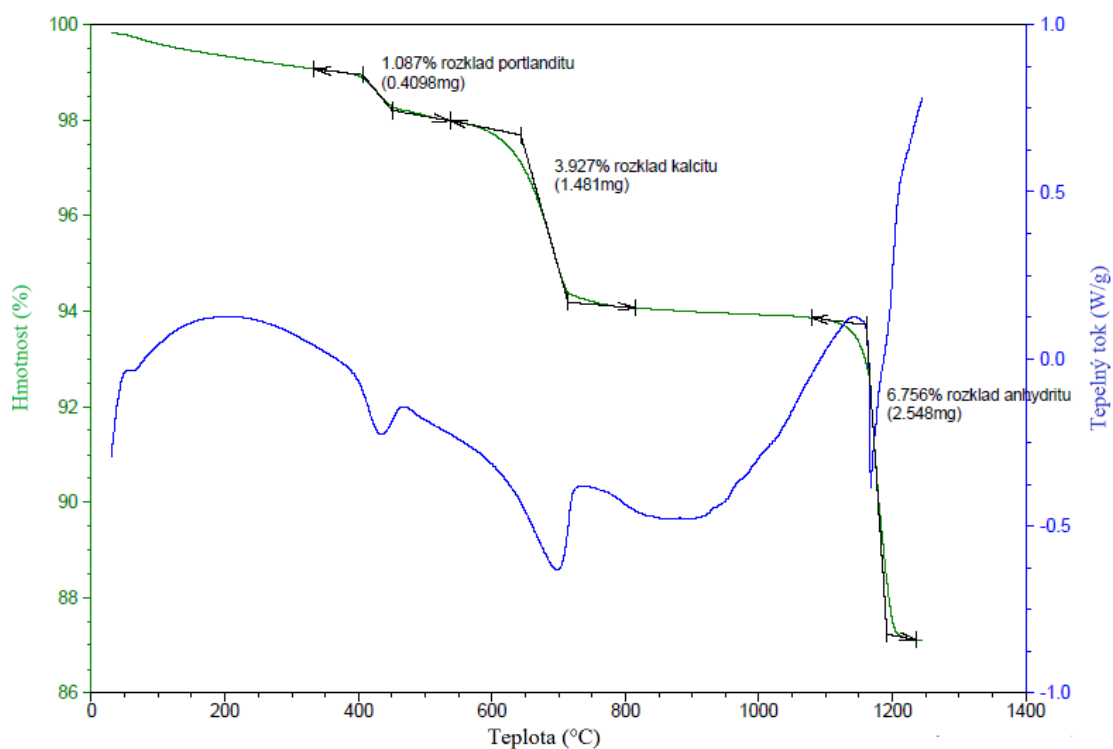


Obrázek 14 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Počerady

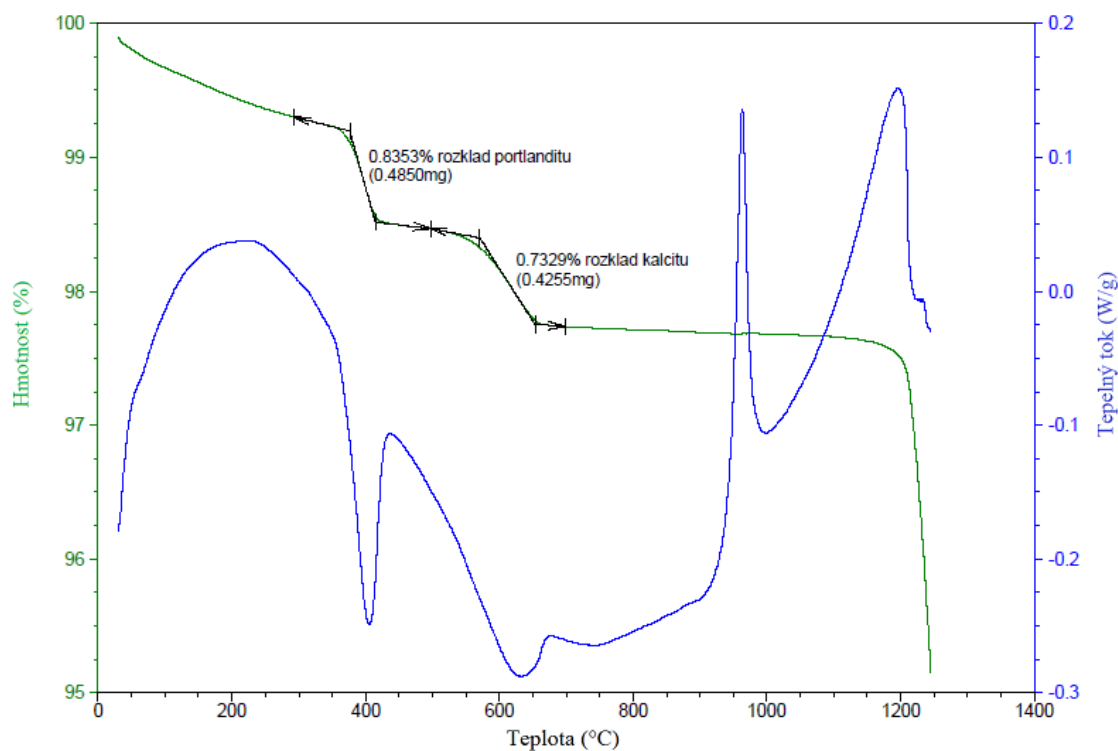


Obrázek 15 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Pruněrov

Na záznamech výsledků analýzy TG-DTA vysokoteplotních popílků (obrázky 14 a 15) pozorujeme hmotnostní úbytek způsobený vyhořením nespáleného organického podílu.

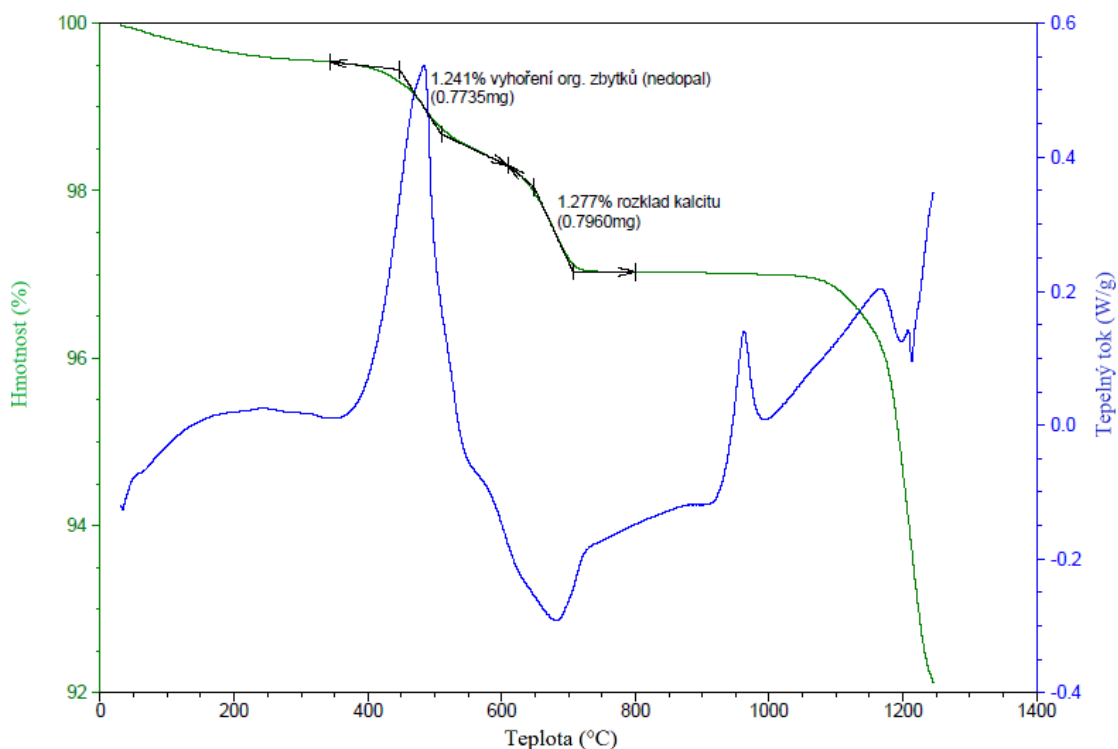


Obrázek 16 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Tisová filtr



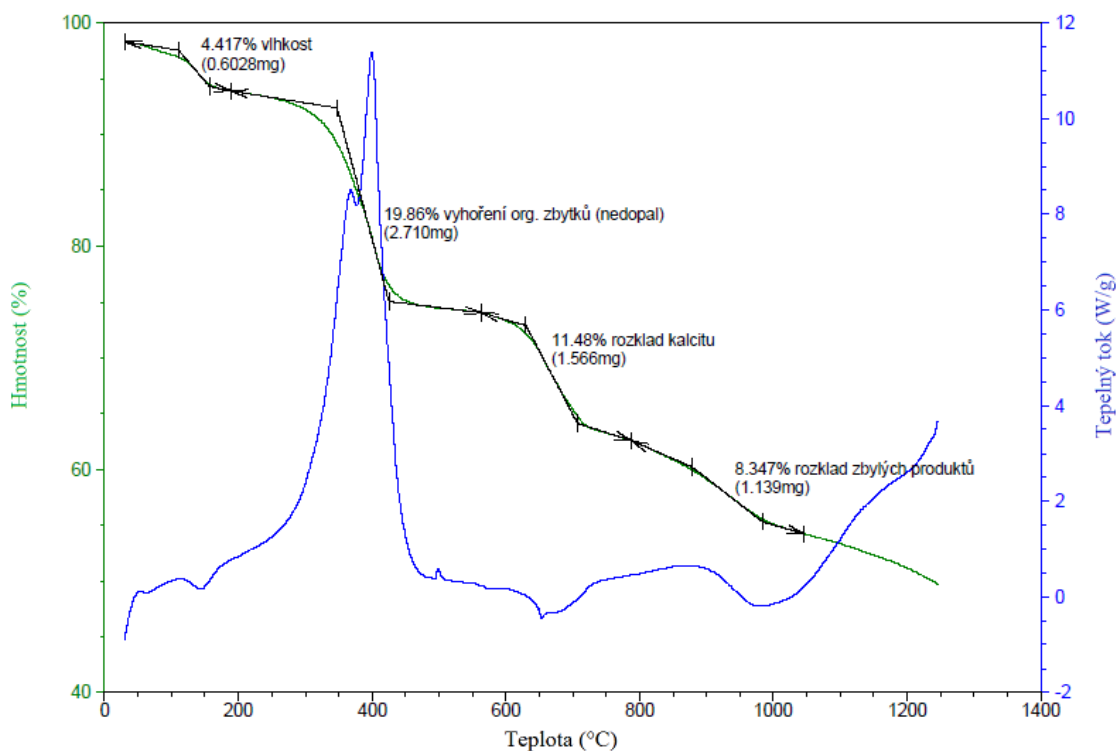
Obrázek 17 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Ledvice filtr

Na grafech závislosti teplotního chování filtrových popílků (obrázek 16 a 17) můžeme sledovat v počáteční fázi malý úbytek vlhkosti, při teplotě okolo 400 °C nastává rozklad portlanditu, při teplotě okolo 600 °C dochází k rozkladu kalcitu, který se přidává jako odsiřovací činidlo. Při teplotě kolem 1 200 °C pak dochází k rozkladu anhydritu.

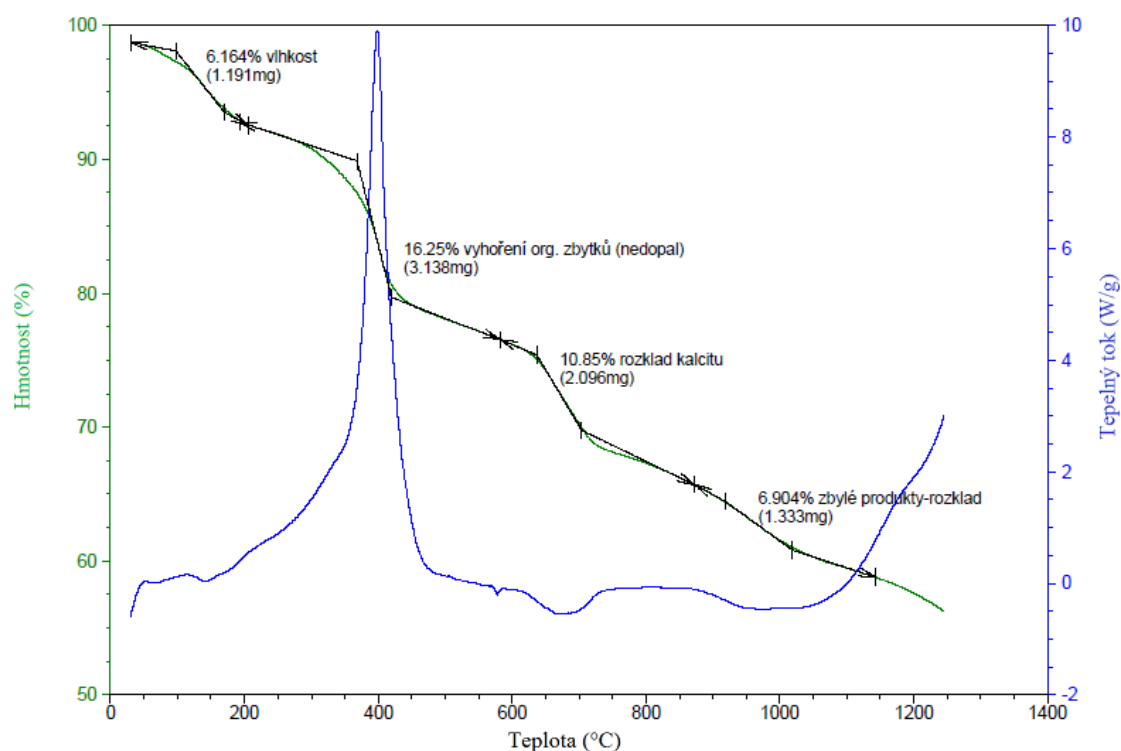


Obrázek 18 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Ledvice lože

V případě ložového hnědouhelného popílku (obrázek 18) pozorujeme malý úbytek hmotnosti způsobný vlhkostí materiálu následovaný vyhořením nespáleného podílu. Při teplotě lehce nad 600 °C dochází opět k rozkladu nezreagovaného odsiřovacího činidla – kalcitu. V oblasti kolem 1 200 °C pak dochází k rozkladu anhydritu.



Obrázek 19 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Jindřichův Hradec filtr



Obrázek 20 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Jindřichův Hradec lože

Pozorováním průběhu teplotního chování fluidních popílků z biomasy (obrázek 19 a 20) můžeme vidět, že v první fázi dochází k úbytku vlhkosti následované vyhořením nespáleného podílu, kterého je mnohem více než u popílků vzniklých spalováním uhlí. V případě ložového popílku můžeme spatřit malý endotermní pík při teplotě okolo 570 °C, kdy dochází ke krystalizaci křemene na vysokoteplotní formu. Při teplotě okolo 600 °C dochází u obou typů tohoto popílku k rozkladu přebytečného kalcitu.

5.2 Loužení při laboratorní teplotě

5.2.1 Počerady

5.2.2 Ledvice ložový nemletý

5.2.3 Ledvice ložový mletý

5.2.4 Ledvice filtrový

5.3 Loužení pod refluxem

5.3.1 Počerady

5.3.2 Ledvice ložový nemletý

5.3.3 Ledvice ložový mletý

5.3.4 Ledvice filtrový

6 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo navrhnout možné metody k separaci hliníku, železa a titanu z velkoobjemového odpadního materiálu – fluidního a vysokoteplotního popílku. Literární rešerše shrnuje zejména pokročilé metody separace pomocí různých slinovacích procesů.

Na základě dosažených výsledků lze učinit obecný závěr, že vysokoteplotní popílky v důsledku spalovacího procesu, tvaru a morfologie zrn nejsou příliš vhodné pro separaci vybraných látek pomocí roztoků kyseliny sírové. Naopak fluidní popílky v důsledku velkého měrného povrchu a absenci „odolných minerálů“ vykazují velmi dobrý potenciál pro další výzkum, jenž se bude ubírat tímto směrem..

Na základě výsledků této práce bude možné navrhnout a experimentálně ověřit možnosti vícestupňových extrakcí kombinujících využití laboratorní teploty, zvýšené teploty a refluxu s ohledem na nalezení vhodného poměru výtěžnosti extrakce, použitých surovin a nákladů na energie spojené např. s mletím vstupního materiálu nebo zahřívání reakční směsi. Vzhledem k otázkám trvale udržitelného rozvoje je zpracované téma aktuální a jeho úspěšné řešení může do budoucna velmi pomoci v řešení otázek surovinové základny.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1 FEČKO, Peter. *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.
- 2 ROUBÍČEK, Václav. *Uhlí: zdroje, procesy, užití*. Ostrava: Montanex, 2002, 173 s. Odborné publikace. ISBN 80-722-5063-9.
- 3 BALÁŠ, Marek, Martin LIŠÝ a Jiří MOSKALÍK. Kotle – 2. část. *TZB-info* [online]. 2012 [cit. 2015-11-08]. Dostupné z: <http://vytapani.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast>.
- 4 BRANDŠTETR, Jiří. Tuhé zbytky fluidního spalování uhlí jako efektivní pojivo. In: *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2016-05-13]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/tuhe-zbytky-fluidniho-spalovani-uhli-jako-efektivni-pojivo>.
- 5 MICHALÍKOVÁ, Františka, Jiří ŠKVARLA, Beáta STEHLÍKOVÁ a Martin SISOL. Zhodnocovanie tuhých odpadov zo spaľovania uhlia v tepelných elektrárnach. *Odpadové fórum* [online]. 10/2011 [cit. 2015-10-19]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/4-2010-pdf.pdf>.
- 6 KOLÁŘ, Ladislav. 1969. *Popílky a možnost jejich využití*. 1. vyd. Praha: Práce, 92 s.
- 7 MALHOTRA, V a P MEHTA. *High-performance, high-volume fly ash concrete: materials, mixture proportioning, properties, construction practice, and case histories*. 2nd ed. Ottawa: Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development, 2005, xi, 120 s. ISBN 09-731-5072-6.
- 8 LEDEREROVÁ, Jaroslava. Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot. *Časopis stavebnictví* [online]. 2008, č. 4 [cit. 2015-10-18]. Dostupné z: http://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnichmaterialu-pri-vyrobe-stavebnich-hmot_N753.
- 9 BRANDŠTETR, Jiří a Jaromír HAVLICA. Phase composition of solid residues of fluidized bed coal combustion quality tests and application possibilities. *Chemical Papers*. 1996, vol.50, issue 4, s. 188–194.
- 10 TOMEČZEK, J a H PALUGNIOK. Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion1. *Fuel* [online]. 2002, 81 (10), 1251-1258 [cit. 2016-01-05]. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00027-3. ISSN 00162361. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236102000273>.
- 11 PELLANT, Chris. *Horniny a minerály*. 1. vyd. Martin: Osveta, 1992, 256 s. ISBN 80-217-0563-9.

- 12 MEJEUOMOV, Gleb G., Chang-Seon SHON, Don SAYLAK a Cindy K. ESTAKHRI. Beneficiation of stockpiled fluidized bed coal ash in road base course construction. *Construction and Building Materials* [online]. 2010, 24(11), 2072-2078 [cit. 2015-11-03]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.04.055. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061810001765>.
- 13 ŠILER, Pavel, Petr BAYER, Tomáš SEHNAL, Iva KOLÁŘOVÁ, Tomáš OPRAVIL a František ŠOUKAL. Effects of high-temperature fly ash and fluidized bed combustion ash on the hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials* [online]. 2015, 78, 181-188 [cit. 2016-01-23]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.01.032. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061815000525>.
- 14 [EDS]., D. Lutze ..]. *Handbook on fly ash in concrete: principles of production and use*. 2. ed. Düsseldorf: Bau Technik, 2010. ISBN 978-376-4005-276.
- 15 SINGLA, Manoj a Vikas CHAWLA. Mechanical Properties of Epoxy Resin – Fly Ash Composite. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* [online]. 2010, 09(03), 199-210 [cit. 2016-01-24]. DOI: 10.4236/jmmce.2010.93017. ISSN 2327-4077. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/jmmce.2010.93017>.
- 16 ČSN EN 197-1 *Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.
- 17 *Popílek a jeho použití do betonu*. Výzkumný ústav maltovin Praha, spol. s r.o., Svaz výrobců cementu ČR [online], [cit. 2015-10-18]. Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/popilek_a_jeho_pouziti_do_betonu.pdf.
- 18 ALAH, Numan, Attieh A. AL-GHAMDI, Adnan MEMIC, Sami S. HABIB a Zishan H. KHAN. Formation of Carbon Nanotubes from Carbon-Rich Fly Ash: Growth Parameters and Mechanism. *Materials and Manufacturing Processes* [online]. 2015, 31(2), 146-156 [cit. 2016-01-23]. DOI: 10.1080/10426914.2015.1025975. ISSN 1042-6914. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10426914.2015.1025975>.
- 19 GREENWOOD, N. N. (Norman Neill) a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, s. 1-793. ISBN 80-85427-38-9.
- 20 F., Michalíková, Floreková L. a Mačala J. Basic properties of power industry fly ashes from the point of view of possibilities of their utilization. *Fuel and Energy Abstracts*. 1998, 39(2): 110–115. DOI: 10.1016/S0140-6701(98)97385-4. ISSN 01406701. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0140670198973854>.

- 21 HIND, Andrew R., Suresh K. BHARGAVA a Stephen C. GROCOTT. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[online]. 1999, 146(1-3), 359-374 [cit. 2016-01-25]. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00798-5. ISSN 09277757. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775798007985>.
- 22 KUNDRÁT, Ladislav. *Studium rozkladu ilmenitu při sulfátovém způsobu výroby*. Pardubice, 2003. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Prof. Ing. Miroslav Trojan DrSc.
- 23 RAHAMAN, M. A., M. A. GAFUR a A. S. W. KURNY. Kinetics of Recovery of Alumina from Coal Fly Ash through Fusion with Sodium Hydroxide. *American Journal of Materials Engineering and Technology* [online]. 2013, (3) 54–58 [cit. 2015-12-18]. DOI: 10.12691/materials-1-3-6. Dostupné z: <http://pubs.sciepub.com/materials/1/3/6>.
- 24 YAO, Z.T., M.S. XIA, P.K. SARKER a T. CHEN. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China. *Fuel* [online]. 2014, 120: 74–85 [cit. 2015-11-28]. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.12.003. ISSN 00162361. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001623611301140X>.
- 25 L., Krejčířík a Zahradník K. Získávání titanu z elektrárenských popelů. *Chemický průmysl*. 1966, (9).
- 26 SHABTAI, Yossef a Igor MUKMENEV. A combined chemical-biotechnological treatment of coal fly ash (CFA). *Journal of Biotechnology*. 1996, 51(3): 209–217 [cit. 2015-11-28] DOI: 10.1016/S0168-1656(96)01598-2. ISSN 01681656. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168165696015982>.
- 27 NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Spektrometrické analytické metody*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004, 166 s. ISBN 80-246-0776-X.
- 28 KOPLÍK, Jan. Rentgenová fluorescenční spektrometrie. *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2015-11-06]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-fluorescencni-spektrometrie>.
- 29 MÁŠÍLKO, Jiří. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2015-11-06]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>.
- 30 ECKERTO VÁ, Ludmila a Luděk FRANK. *Metody analýzy povrchů: elektronová mikroskopie a difrakce*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1996, 379 s. ISBN 80-200-0329-0.

- 31 WASSERBAUER, Jaromír. Vidět znamená vědět – elektronová mikroskopie *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2015-11-06]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/videt-znamenava-vedet>.
- 32 Laboratoř elektronové mikroskopie. *Barrande I.* [online]. 2007 [cit. 2015-12-02]. Dostupné z: <http://barrande.nm.cz/ukazimg.php?co=images/6/2v.gif>.
- 33 NOSKOVÁ, Magdaléna. Využití simultánní TG-DTA v silikátové technologii. *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2015-11-07]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/vyuziti-simultanni-tg-dta-v-silikatove-technologie>.
- 34 SOMMER, Lumír, Viktor KANICKÝ, Vítězslav OTRUBA a Jiří TOMAN. *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. 1. vyd. Praha: Academia, 1992. Pokroky chemie. ISBN 80-200-0215-4.
- 35 Inductively coupled plasma -optical emission spectrometer. *RoHS Testing laboratory* [online]. 2014 [cit. 2016-03-30]. Dostupné z <http://www.rohs-cmet.in/content/icp-oes>.

8 SEZNAMY

8.1 Seznam použitých zkratk a symbolů

| Zkratka | Vysvětlivka |
|---------|--|
| XRF | rentgenová fluorescenční spektrometrie |
| XRD | rentgenová difrakční analýza |
| SEM | rastrovací elektronová mikroskopie |
| TG | termogravimetrie |
| DTA | diferenciální termická analýza |
| ICP-OES | atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem |

| Symbol | Jednotka | Vysvětlivka |
|--------|----------|--------------------------------|
| w | (%) | hmotnostní procento |
| c | (mg/l) | hmotnostní koncentrace vzorku |
| v | (%) | výtěžnost prvku |
| T | (kg/t) | zisk kg produktu z navážky 1 t |

8.2 Seznam obrázků

| | |
|--|----|
| Obrázek 1 Fáze spalování paliva na roštu [3] | 9 |
| Obrázek 2 Schéma fluidního spalování [4] | 11 |
| Obrázek 3 Snímek zrna vysokoteplotního popílku (SEM) | 14 |
| Obrázek 4 Snímek struktury fluidního popílku (SEM) | 14 |
| Obrázek 5 Schéma Bayerovy výroby oxidu hlinitého [21] | 19 |
| Obrázek 6 Schéma výroby TiO_2 sulfátovou metodou [22] | 21 |
| Obrázek 7 Schéma vápencového spékacího procesu [24] | 24 |
| Obrázek 8 Schéma modifikovaného slinovacího procesu [24] | 26 |
| Obrázek 9 Schéma XRF [27] | 30 |
| Obrázek 10 Schéma principu XRD [29] | 31 |
| Obrázek 11 Schéma elektronového mikroskopu [32] | 32 |
| Obrázek 12 Graf teplotní TG-DTA analýzy vysokoteplotního popílku | 33 |
| Obrázek 13 Schéma ICP-OES [35] | 34 |
| Obrázek 14 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Počerady | 39 |
| Obrázek 15 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Pruněřov | 39 |
| Obrázek 16 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Tisová filtr | 40 |
| Obrázek 17 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Ledvice filtr | 40 |
| Obrázek 18 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Ledvice lože | 41 |

| | |
|---|----|
| Obrázek 19 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Jindřichův Hradec filtr | 41 |
| Obrázek 20 Záznam TG-DTA analýzy vzorku Jindřichův Hradec lože | 42 |

8.3 Seznam tabulek

| | |
|--|----|
| Tabulka 1 Hlavní příměsové minerály obsažené u uhlí [1] | 8 |
| Tabulka 2 Charakteristické složení popílků z černého a hnědého uhlí [1] | 12 |
| Tabulka 3 Experimentálně stanovené složení hnědouhelných popílků na základě výzkumné zprávy MŠMT (majoritní složky) | 13 |
| Tabulka 4 Experimentálně stanovené složení hnědouhelných popílků na základě výzkumné zprávy MŠMT (minoritní složky) | 13 |
| Tabulka 5 Výsledky kvantitativní Rietveldovy XRD analýzy popílků z hnědého uhlí | 35 |
| Tabulka 6 Výsledky kvantitativní Rietveldovy XRD analýzy popílků z biomasy | 36 |
| Tabulka 7 Chemické složení popílků měřené metodou SEM-EDS | 37 |
| Tabulka 8 Chemické složení studovaných vzorků měřené metodou XRF | 37 |
| Tabulka 9 Chemické složení studovaných vzorků měřené metodou XRF (přepočteno na oxidy) | 37 |
| Tabulka 10 Ztráta žíháním popílků | 38 |
| Tabulka 11 Tabulka ředění H_2SO_4 | 52 |

9 PŘÍLOHY

Tabulka 11 Tabulka ředění H₂SO₄

| Přibližná koncentrace (hm. %) | Hustota (g/cm ³) | Objem vody (ml) | Objem konc. kyseliny (ml) | Výsledný objem roztoku (ml) | Přesná koncentrace (hm. %) |
|-------------------------------|------------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 0 | 0,998 2 | 100 | | 100 | 0,000 0 |
| 5 | 1,031 7 | 98 | 3 | 100 | 5,123 8 |
| 10 | 1,066 1 | 96 | 6 | 100 | 9,917 0 |
| 15 | 1,102 0 | 93 | 9 | 100 | 14,390 9 |
| 20 | 1,139 4 | 90 | 13 | 100 | 20,104 5 |
| 25 | 1,178 3 | 87 | 17 | 100 | 25,422 5 |
| 30 | 1,218 5 | 84 | 21 | 100 | 30,368 2 |
| 35 | 1,259 9 | 80 | 25 | 100 | 34,964 7 |
| 40 | 1,302 8 | 76 | 30 | 100 | 40,576 0 |
| 45 | 1,347 7 | 72 | 34 | 100 | 44,454 0 |
| 50 | 1,395 1 | 67 | 40 | 100 | 50,522 0 |
| 55 | 1,445 4 | 62 | 45 | 100 | 54,859 3 |
| 60 | 1,498 3 | 56 | 51 | 100 | 59,978 7 |
| 65 | 1,553 4 | 50 | 57 | 100 | 64,657 2 |
| 70 | 1,610 5 | 44 | 64 | 100 | 70,023 7 |
| 75 | 1,669 2 | 37 | 71 | 100 | 74,950 7 |
| 80 | 1,727 2 | 29 | 78 | 100 | 79,575 2 |
| 85 | 1,778 3 | 20 | 86 | 100 | 85,215 6 |
| 90 | 1,814 4 | 11 | 93 | 100 | 90,318 3 |
| 96 | 1,835 5 | 0 | 100 | 100 | 96,000 0 |